

Über Organohalogenphosphonium-hydrogendihalogenide,
eine neue Stoffklasse mit $(X-H-X)^-$ -Ionen
und Organohalogenphosphorane

Diplom-Chemiker Heinrich Somberg

1979

Über
Organohalogenphosphonium-hydrogendihalogenide,
eine neue Stoffklasse mit $[X-H-X]^-$ - Ionen
und Organohalogenphosphorane

I n a u g u r a l - D i s s e r t a t i o n
zur
Erlangung des Doktorgrades
der
Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der
Universität Düsseldorf

vorgelegt von
Diplom-Chemiker Heinrich Somberg
aus Rheinhausen

Düsseldorf 1979

Referent: Prof. Dr. W. Kuchen

Korreferent: Prof. Dr. D. Mootz

Tag der mündlichen Prüfung: 5. Juli 1979

Meiner Frau
und
meinen Eltern

Die vorliegende Arbeit wurde im Institut für
Anorganische Chemie und Strukturchemie I der
Universität Düsseldorf unter Anleitung von

Herrn Prof. Dr. W. Kuchen

ausgeführt.

Ihm gilt mein besonderer Dank für die Anregung
zu dieser Arbeit, seine großzügige Unterstützung
und stetige Diskussionsbereitschaft.



Inhaltsverzeichnis

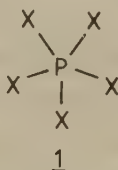
	Seite
1. Einleitung und Problemstellung	1
2. Diorganodichlorphosphonium-hydrogen- dichloride $[\text{RR}'\text{PCl}_2] [\text{Cl-H-Cl}]$	6
3. Diorganotrichlorphosphorane $\text{RR}'\text{PCl}_3$ aus Phosphonium-hydrogendichloriden $[\text{RR}'\text{PCl}_2] [\text{Cl-H-Cl}]$	13
4. Zur Struktur der Diorganodichlorphos- phonium-hydrogendichloride und Di- organotrichlorphosphorane	15
4.1 Ergebnisse von infrarotspektrosko- pischen Messungen	20
4.2 Massenspektren	30
4.3 Kernresonanzspektroskopie	31
4.4 Leitfähigkeitsmessungen	36
4.5 Über den Einfluß des 4-Methoxyphenyl- substituenten auf die Stabilität der Phosphonium-hydrogendichloride	38

	Seite
5. Komplexe von Diorganotrichlor- phosphoranen	43
5.1 Methyl-4-methoxyphenyldichlorphos- phonium-hexachlorophosphat	43
5.2 Bis-(diorganodichlorphosphonium)- tetrachloronickelate(II)	46
6. Bifunktionelle Phosphonium-hydrogen- dichloride $[\text{Cl}_2\text{P(R)R}'\text{P(R)Cl}_2]$ $[\text{ClHC1}]_2$ und $\text{Cl}_3\text{P}(\text{CH}_3)-\text{C}_6\text{H}_4-\text{P}(\text{CH}_3)\text{Cl}_3$	52
6.1 Darstellung und Eigenschaften	52
6.2 Zur Struktur der bifunktionellen Verbindungen	54
7. 4-Methoxyphenyltrichlorphosphonium- hydrogendichlorid $[\text{RPCl}_3]$ $[\text{Cl-H-Cl}]$ und 4-Methoxyphenyltetrachlorphos- phoran RPCl_4	60
8. Bromphosphorane	71
8.1 Methyl-4-methoxyphenyldibromphospho- nium-tribromid $[\text{RR}'\text{PBr}_2][\text{Br}_3]$, Diorga- notribromphosphorane $\text{RR}'\text{PBr}_3$ und 4- Methoxyphenyltetrabromphosphoran RPBr_4	71

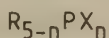
	Seite
8.2 Bifunktionelle Phosponium-hydrogen- dibromide $[\text{Br}_2\text{P}(\text{R})-\text{R}'-\text{P}(\text{R})\text{Br}_2]$ $[\text{BrHBr}]_2$	80
9. Experimenteller Teil	86
9.1 Allgemeine Arbeitsbedingungen	86
9.2 Darstellung der Phosponium-hydrogen- dichloride, Chlorphosphorane und Phosphorankomplexe	93
9.3 Darstellung der Bromphosphorane und Phosponium-hydrogendibromide	126
10. Zusammenfassung	135
11. Literaturverzeichnis	140

1. Einleitung und Problemstellung

Unter den Verbindungen des fünfwertigen Phosphors mit fünf Substituenten, den Phosphoranen 1,



stellen die Organohalogenphosphorane 2



2

$$n = 1 - 4$$

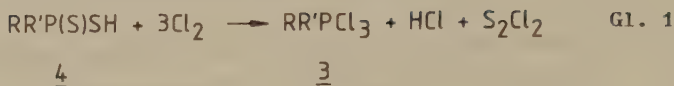
R = Alkyl-, Aryl-

X = Halogen

eine Klasse äußerst reaktiver Verbindungen dar, die eine Fülle interessanter Folgereaktionen ermöglichen⁽¹⁻⁷⁾.

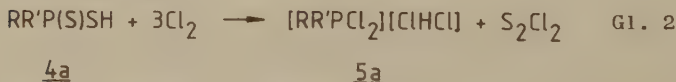
Von den Halogenphosphoranen 2 sind die Diorganotrichlorphosphorane 3 bequem durch Umsetzung von Dithiophosphinsäuren 4 mit elementarem Chlor

zugänglich⁽⁸⁻¹⁰⁾. (Gl. 1)



R, R' = Alkyl-, Aryl-

Wie in einer vorangegangenen Arbeit⁽¹¹⁾ gezeigt wurde, führte eine entsprechende Umsetzung der Methyl-4-methoxyphenyldithiophosphinsäure 4a⁽¹²⁾ mit Chlor jedoch nicht wie erwartet zu dem Methyl-4-methoxyphenyltrichlorphosphoran 3a, sondern zu einem " HCl - Addukt " der Zusammensetzung $\text{RR}'\text{PCl}_3 \cdot \text{HCl}$, für das die Struktur eines Phosphonium-hydrogendichlorids gemäß 5a postuliert wurde⁽¹¹⁾. (Gl. 2)

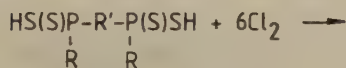


R = 4-CH₃OC₆H₄

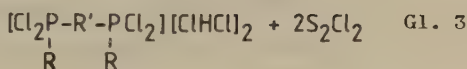
R' = CH₃

In einer analogen Reaktion konnten auch aus den bifunktionellen Dithiophosphinsäuren 6a und 6b " HCl - Addukte " erhalten werden, die ebenfalls

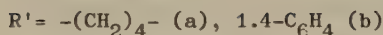
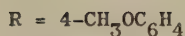
als Hydrogendichloride 7a und 7b formuliert wurden⁽¹¹⁾. (Gl. 3)



6



7



Ein Beweis für die postulierten Strukturen mußte jedoch erst noch erbracht werden.

Dies sollte in der vorliegenden Arbeit durch eingehende Untersuchungen an den genannten Verbindungen 5a, 7a und 7b, sowie an einigen analogen Chlorphosphoranen geschehen.

In diesem Zusammenhang mußten auch die entsprechenden, sich von den " HCl - Addukten " ableitenden Trichlorphosphorane 3 dargestellt und vor allem in spektroskopische Vergleichsuntersuchungen einbezogen werden. Dies gilt auch für Komplexe dieser

Phosphorane mit PCl_5 oder NiCl_2 . Letztere werden in dieser Arbeit erstmalig beschrieben.

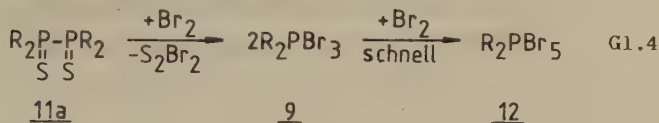
Des weiteren galt es, durch systematische Untersuchungen an methyl- und phenylsubstituierten Trichlorphosphoranen, den Einfluß der Organosubstituenten auf die Hydrogendichloridbildung zu untersuchen.

In diese Untersuchungen wurde auch das bereits 1896 erstmals von MICHAELIS⁽¹⁴⁾ beschriebene 4-Methoxyphenyltetrachlorphosphoran 8 einbezogen, für das eine neue Synthese gefunden wurde.

Die Umsetzung von Dithiophosphinsäuren 4 mit Brom zu den analogen Tribromphosphoranen 9 ist unseres Wissens noch nicht beschrieben worden.

Die wenigen bislang dargestellten Bromphosphorane wurden u.a. durch Bromierung von Diorganobromphosphanen 10⁽¹⁵⁾, Tetraalkyldiphosphanedisulfiden 11a^(16,17) bzw. Tetraalkyldiphosphanen 11b⁽¹⁸⁾ erhalten.

Dabei konnten diese jedoch zum Teil nur in Form von Pentabromphosphoranen 12 isoliert werden, die durch schnelle Reaktion der primär gebildeten Tribromphosphorane 9 mit Brom entstehen. (Gl. 4)



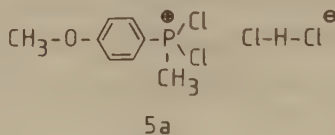
R = Alkyl-

Es war nun von Interesse, entsprechende 4-methoxyphenylsubstituierte Bromphosphorane darzustellen und zu untersuchen, ob sie wie ihre Chloranalogen in der Lage sind, Hydrogendibromidanionen zu stabilisieren.

Über die Ergebnisse entsprechender Untersuchungen wird im folgenden berichtet.

2. Diorganodichlorphosphonium-hydrogen-
dichloride [RR'PCl₂] [Cl-H-Cl] 5

Wie bereits in loc. cit. 11 ausführlich beschrieben, erhält man beim langsamen Aufleiten von trockenem Chlorgas auf eine eisgekühlte Lösung der Methyl-4-methoxyphenyldithiophosphinsäure 4a in absolutem Tetrachlorkohlenstoff gemäß Gl. 2 mit 90 % Ausbeute stets ein " HCl - Addukt ", für das die Struktur eines Methyl-4-methoxyphenyl-dichlorphosphonium-hydrogendichlorids 5a

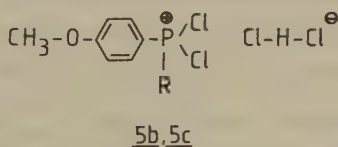


postuliert worden war.

Die Verbindung kristallisiert in farblosen, extrem hydrolyseempfindlichen Nadeln, die bei 79 - 80°C schmelzen und nur in polaren Lösungsmitteln wie z.B. Chloroform, Methylenchlorid und Acetonitril sehr gut löslich sind.

Die postulierte Struktur konnte nunmehr durch spektroskopische Untersuchungen und Leitfähigkeitsmessungen bewiesen werden. Hierüber wird ausführlich in Kap. 4 berichtet. Auch durch eine Röntgenstrukturanalyse wurde die Struktur von 5a inzwischen sichergestellt^(19,20).

Setzt man statt 4a die Phenyl-4-methoxyphenyl-dithiophosphinsäure 4b⁽¹²⁾ bzw. die Di-4-methoxyphenyldithiophosphinsäure 4c⁽²¹⁾ unter analogen Bedingungen mit Chlor um, so erhält man ebenfalls Phosponium-hydrogendichloride, und zwar 5b und 5c.



R = C₆H₅ (5b), 4-CH₃OC₆H₄ (5c)

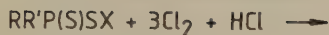
Diese fallen im Unterschied zu 5a zunächst als farblose Öle an, die durch Lösen in Chloroform und langsames Füllen mit Trimethylchlorsilan bei 0°C in farblosen, ebenfalls sehr hydrolyse-

empfindlichen Kristallen vom Schmelzpunkt 75 - 79°C in 55 - 65 % Ausbeute erhalten werden.

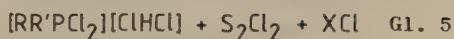
Ihre Charakterisierung erfolgte durch Analyse, IR-, ^1H -NMR- und ^{31}P -NMR-, sowie durch FD-Massenspektren und Leitfähigkeitsmessungen (vgl. Kap. 4).

Da es häufig erforderlich ist, die bei der Synthese nicht in reiner Form anfallenden Dithiophosphinsäuren 4 über ihre Ammoniumsalze bzw. Trimethylsilylester $\text{RR}'\text{P}(\text{S})\text{SX}$ 13 zu reinigen, oder sie wegen der leichten Zersetzlichkeit der freien Säuren in diese beständigeren Formen zu überführen^(12,13), lag es nahe, diese Derivate an Stelle der Säuren direkt zu chlorieren.

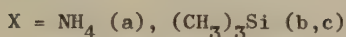
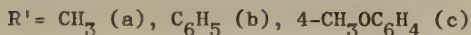
Hierzu wurde das Ammoniumsalz 13a⁽²²⁾ und die Trimethylsilylester 13b und 13c⁽²³⁾ in die Reaktion eingesetzt. In Gegenwart von gasförmigem Chlorwasserstoff erhält man auch aus diesen Derivaten gemäß Gl. 5



13



5



direkt die Phosphonium-hydrogendichloride 5a-c.

Präparativ angenehmer ist hierbei die Umsetzung der Trimethylsilylester, da das bei der Reaktion der Ammoniumsalze anfallende, sehr feinkristalline Ammoniumchlorid nur durch Zentrifugieren abgetrennt werden kann.

5a-c können unter Feuchtigkeitsausschluß im geschlossenen Gefäß monatelang ohne merkliche Zersetzung aufbewahrt werden. Im offenen Gefäß unter trockener Atmosphäre, sowie im Vakuum geben sie jedoch sehr allmählich Chlorwasserstoff unter

Bildung der Trichlorphosphorane 3 ab.

In diesem Zusammenhang ist zu erwähnen, daß Messungen auf der Thermowaage bereits oberhalb von 30°C einen deutlichen Gewichtsverlust der Substanzen erkennen ließen.

Die massenspektrometrische Restgasanalyse zeigte, daß hierbei ausschließlich Chlorwasserstoff abgegeben wurde.

Bei Zutritt von Feuchtigkeit hydrolysieren die Phosphonium-hydrogendichloride momentan. Hierbei entstehen die entsprechenden Phosphinsäuren 14, die auf diese Weise auch präparativ gewonnen werden können^(11,24). (Gl. 6)



R = 4-CH₃OC₆H₄

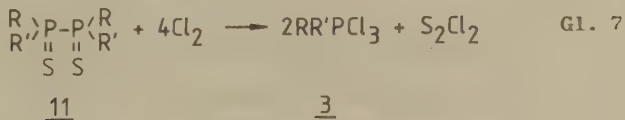
R' = CH₃ (a), C₆H₅ (b), 4-CH₃OC₆H₄ (c)

Systematische Untersuchungen zeigten, daß nach Gl. 2, 3 und 5 nur dann Hydrogendichloride resul-

tieren, wenn die Phosphorausgangsverbindungen 4-methoxyphenylsubstituiert sind.

So entstanden unter völlig analogen Arbeitsbedingungen aus der Dimethyldithiophosphinsäure 4d⁽²⁵⁾, der Methyl-phenyldithiophosphinsäure 4e⁽²⁶⁾ und der Diphenyldithiophosphinsäure 4f⁽⁸⁾ nach Gl. 1 stets nur das Dimethyltrichlorphosphoran 3d⁽²⁷⁾, das Methyl-phenyltrichlorphosphoran 3e und das Diphenyltrichlorphosphoran 3f⁽⁸⁾, die selbst durch gasförmigen oder in organischen Lösungsmitteln gelösten Chlorwasserstoff nicht in kristalline Phosphonium-hydrogendichloride übergeführt werden konnten.

Diese Trichlorphosphorane 3d und 3e waren identisch mit den Verbindungen, die auf anderem Wege, nämlich durch Umsetzung von Tetramethyldiphosphandisulfid 11a und 1.2-Dimethyl-1.2-diphenyldiphosphandisulfid 11b⁽²⁸⁾ gemäß Gl. 7



R = CH₃

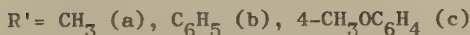
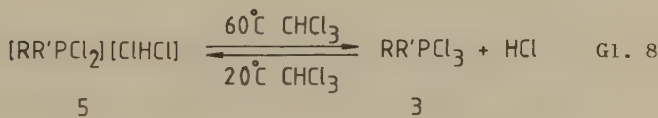
R' = CH₃ (a), C₆H₅ (b)

erhalten wurden.

Der 4-Methoxyphenylsubstituent ist also offensichtlich essentiell für die Bildung von Hydrogendichloriden. Ein möglicher Wirkungsmechanismus wird in Kap. 4 zur Diskussion gestellt.

3. Diorganotrichlorphosphorane $RR'PCl_3$ (3)
aus Phosponium-hydrogendichloriden
 $[RR'PCl_2][Cl-H-Cl]$ (5)

Unter bestimmten Bedingungen geben die Hydrogen-
dichloride 5 quantitativ Chlorwasserstoff unter
Bildung der Trichlorphosphorane 3^(*) gemäß Gl. 8
ab.



Leitet man z.B. während ca. 1 Stunde durch eine
siedende Lösung der Phosponium-hydrogendichloride
5a-c in Chloroform trockenen Stickstoff, so können
anschließend bei Raumtemperatur die entstandenen
Trichlorphosphorane 3a-c aus der Lösung mit Tetra-

(*) Anmerkung: Wie in der Literatur üblich⁽¹⁾,
bezeichnen wir Verbindungen der Zusammensetzung
 $RR'PCl_3$ auch dann als Trichlorphosphorane, wenn
für sie eine Phosponiumstruktur $RR'PCl_2^+ Cl^-$
sichergestellt wurde.

chlorkohlenstoff oder Ligroin in praktisch quantitativer Ausbeute ausgefällt werden.

3a-c bilden farblose, ebenfalls sehr hydrolyseempfindliche Kristalle und besitzen mit $143 - 146^{\circ}\text{C}$ (3a), $106 - 110^{\circ}\text{C}$ (3b) und $154 - 156^{\circ}\text{C}$ (3c) jeweils höhere Schmelzpunkte als die entsprechenden Phosponium-hydrogendichloride 5.

Ihre Struktur wird durch Analyse, IR-, ^1H -NMR- und ^{31}P -NMR-Spektren, sowie durch Leitfähigkeitsmessungen sichergestellt.

In polaren Lösungsmitteln sind sie etwas weniger gut löslich als die entsprechenden Phosponium-hydrogendichloride 5.

Löst man sie in Chloroform, so können sie bereits bei Raumtemperatur nach Gl. 8 mit Chlorwasserstoff wieder in die Phosponium-hydrogendichloride übergeführt werden.

4. Zur Struktur der Diorganodichlorphosphonium-hydrogendichloride (5) und Diorganotrichlorphosphorane (3)

Organohalogenphosphorane 2 können in drei verschiedenen Strukturtypen auftreten, in der kovalenten, trigonal-bipyramidalen Phosphoranstruktur I,



in einer ionischen Struktur II mit tetraedrisch koordiniertem Phosphoniumkation und einem Halogenid-anion



und in der sehr seltenen, ebenfalls ionischen Struktur III, in der an Stelle des Halogenidanions ein

hexakoordiniertes Phosphoranion tritt^(1,29).



Stark elektronenziehende Substituenten, die die Basizität des Phosphors herabsetzen, führen im allgemeinen zu kovalenten Strukturen I, während basizitätserhöhende Substituenten den Typ II begünstigen^(1,30).

So sind die meist flüssigen und intensiv untersuchten Fluorphosphorane im allgemeinen kovalent, während für Organochlor- und Organobromphosphorane das Schwergewicht auf der Seite der ionischen Struktur II liegen sollte⁽¹⁾.

Der im Falle von PCl_5 vorliegende Strukturtyp III⁽³¹⁾, $\text{PCl}_4^+ \text{PCl}_6^-$, tritt wegen der Aciditätsverminderung des Phosphors durch organische Substituenten nur noch bei Organofluorphosphoranen auf^(30,32) und kann daher in unserem Fall ausgeschlossen werden.

Mit wenigen Ausnahmen wurden Aussagen über die Struktur von festen Organochlor- und -bromphosphoranen nur auf Grund ihrer Schmelzpunkte und ihres Löslichkeitsverhaltens getroffen⁽³³⁾. Ebenso wurde die in Lösung ermittelte Struktur häufig auch auf den Festkörper übertragen. Dies ist jedoch, wie später gezeigt werden wird, nicht korrekt.

Angaben über die Symmetrie der Phosphoranmoleküle auf der Basis infrarot- und ramanspektroskopischer Untersuchungen wurden nur bei wenigen Vertretern dieser Verbindungsklasse gemacht^(27,34).

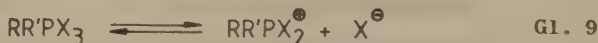
Die Ergebnisse von NQR-spektroskopischen Messungen, die ebenfalls Aufschlüsse über die Struktur von Organochlorphosphoranen geben sollten, führten jedoch teilweise zu widersprüchlichen Aussagen⁽³⁵⁻³⁷⁾.

Massenspektrometrische Untersuchungen an den sehr hydrolyseempfindlichen Organochlor- bzw. -bromphosphoranen wurden unseres Wissens nur in einem Falle vorgenommen⁽³⁸⁾, während Röntgenstrukturanalysen von diesen Verbindungen bislang noch nicht gemacht wurden.

Für die Ermittlung der in Lösung vorliegenden Struktur dieser Verbindungen ist die ^{31}P -Kernresonanzspektroskopie ein wertvolles Hilfsmittel, da die Erwartungsbereiche für die chemische Verschiebung des Phosphors der verschiedenen Strukturtypen genügend weit auseinanderliegen⁽³⁹⁻⁴⁵⁾:

- I : ca. -30 bis -90 ppm (PL_5)
- II : ca. 80 bis 130 ppm (PL_4^+)
- III : ca. -300 ppm (PL_6^-)

Allerdings wird die Aussagekraft dieser Methode häufig dadurch beeinträchtigt, daß in Lösung vor allem bei Halogenphosphoranen oft Gleichgewichte zwischen kovalenten und ionischen Strukturen z.B. gemäß Gl. 9



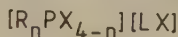
R, R' = Alkyl-, Aryl-

X = Chlor, Brom

vorliegen. In diesen Fällen beobachtet man in den ^{31}P $\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren nur Singulett, die zwischen den Erwartungsbereichen für die Strukturen I und II liegen.

Zur Überprüfung der Gleichgewichtslagen können

Messungen an entsprechenden Komplexen



R = Alkyl-, Aryl-

X = Cl, Br

L = Lewissäure (z. B. $AlCl_3$, $SbCl_5$, PCl_5)

n = 1 - 4

herangezogen werden, da diese im allgemeinen vollständig dissoziiert vorliegen und ihre chemische Verschiebung daher der reinen Phosphoniumstruktur II entspricht⁽³³⁾.

Als ergänzende Methode zur Bestimmung des Strukturtyps bieten sich Leitfähigkeitsmessungen an, durch die eine Unterscheidung zwischen Nichtelektrolyten vom Typ I und binären Elektrolyten vom Typ II und III ermöglicht wird^(33,46-48).

Dissoziationsgleichgewichte gemäß Gl. 9 können jedoch nur qualitativ erfasst werden, da im allgemeinen die Einzelionenleitfähigkeiten nicht bekannt sind.

4.1 Ergebnisse von infrarotspektroskopischen Messungen

Die Infrarotspektren der Verbindungen 3a-c und 5a-c sind sämtlich sehr bandenreich. Sie entsprechen jedoch oberhalb 700 cm^{-1} im wesentlichen den Spektren der entsprechenden Dithiophosphinsäuren bzw. deren Ammoniumsalze oder Nickelkomplexe und sind daher lediglich für die Gruppierung RR'P charakteristisch.

P - Cl - Schwingungen

Bei tetraedrisch koordinierten Phosphoniumionen $\text{RR}'\text{PCl}_2^+$ sollten im Bereich von $420 - 610\text{ cm}^{-1}$ zwei starke Absorptionsbanden für die symmetrische und asymmetrische P - Cl - Valenzschwingung auftreten^(27,34). Wegen der Überlagerung mit Absorptionsschwingungen der aromatischen Substituenten ist in den vorliegenden Fällen eine eindeutige Zuordnung jedoch schwierig. Erst ein Vergleich mit den Spektren der entsprechenden Bromphosphorane (vgl. Kap. 8.1) ermöglicht eine versuchsweise Zuordnung der in Tabelle 1 aufgeführten Absorptionsbanden, da diese bei letzteren nicht auftreten.

	R'	$\nu_{\text{P-Cl sym.}} \text{ (cm}^{-1}\text{)}$	$\nu_{\text{P-Cl asym.}} \text{ (cm}^{-1}\text{)}$
<u>3a</u>	CH ₃	531	591
<u>5a</u>	CH ₃	530	591
<u>3b</u>	C ₆ H ₅	560	603
<u>5b</u>	C ₆ H ₅	559	600
<u>3c</u>	4-CH ₃ OC ₆ H ₄	546	605
<u>5c</u>	4-CH ₃ OC ₆ H ₄	550	600

Tab. 1 P-Cl-Valenzschwingungen von [RR'PCl₂][HCl₂] 5
und RR'PCl₃ 3 (R = 4-CH₃OC₆H₄)

Ein Vergleich der in Tabelle 1 zusammengestellten Werte für $\nu_{\text{P-Cl sym.}}$ zeigt, daß diese im Falle der methylsubstituierten Verbindungen 3a und 5a deutlich zu kleineren Wellenzahlen hin verschoben sind. Ein entsprechender Einfluß der Methylgruppe zeigt sich auch beim Vergleich der Spektren von (CH₃)₂PCl₃ und (C₂H₅)₂PCl₃ (27).

Da nun, wie bereits erwähnt, die ionogene Struktur von 5a röntgenographisch gesichert wurde (19,20)

(Abb. 1), ist es naheliegend, auf Grund der guten Übereinstimmung für die P - Cl - Valenzschwingung, auch für die anderen in Tabelle 1 aufgeführten Verbindungen eine analoge Struktur anzunehmen.

Cl - H - Cl - Schwingungen

In den Spektren von 5a-c sollten zusätzlich charakteristische Absorptionen des Hydrogendichloridanions auftreten^(49,50).

Eingehende Untersuchungen von EVANS und LO⁽⁵¹⁾ an einer Serie von Tetraalkylammonium-hydrogendichloriden zeigten jedoch, daß innerhalb dieser Verbindungsklasse durch das $[Cl-H-Cl]^-$ - Ion zwei verschiedene Typen von Infrarotspektren resultieren, je nach der Art des Substituenten R im Tetraalkylammoniumion. Die Autoren führen diesen Befund auf das Vorliegen eines asymmetrischen Anions mit nichtäquivalenten Chlorlagen im ersten Fall (Typ A) bzw. eines symmetrischen Ions mit äquivalenten Chlorlagen im zweiten Fall (Typ B) zurück.

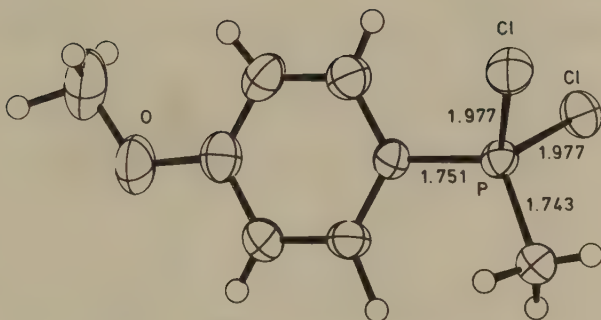


Abb. 1a: Struktur des Kations von Methyl-4-methoxyphenyldichlorphosphonium-hydrogendichlorid 5a

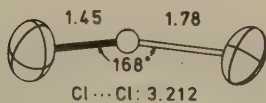


Abb. 1b: Struktur des Hydrogendichloridanions von 5a
(Bindungsabstände in Å)

Diese Asymmetrie des Anions in Salzen vom Typ A wurde außerdem durch Untersuchungen von NIBLER und PIMENTEL⁽⁵²⁾ sowie STIRLING et. al.⁽⁵³⁾ an Cäsium-hydrogendichlorid und eine Strukturanalyse von Tetramethylammonium-hydrogendichlorid⁽⁵⁴⁾ bestätigt.

Entsprechende Absorptionen, wie sie durch das Anion beim Typ A hervorgerufen werden, konnten auch im Spektrum von 5a beobachtet werden. Sie sind zusammen mit den entsprechenden Bandenlagen des Tetramethylammonium-hydrogendichlorids in Tabelle 2 zusammengestellt (Abb. 2a, b).

	$\nu_1(\text{cm}^{-1})$	$\nu_2(\text{cm}^{-1})$	$2\nu_2(\text{cm}^{-1})$	$\nu_3(\text{cm}^{-1})$
$[(\text{CH}_3)_4\text{N}][\text{Cl-H-Cl}]$	210 w	670 w	1185 sb	1575 sb
$[\text{RR}'\text{PCl}_2][\text{Cl-II-Cl}]$	—	680 w	1150 sb	1600 sb

Tab. 2 Cl-H-Cl-Schwingungen von $[(\text{CH}_3)_4\text{N}][\text{HCl}_2]$ und $[\text{RR}'\text{PCl}_2][\text{HCl}_2]$ 5a ($\text{R} = \text{CH}_3$, $\text{R}' = 4\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4$)
 Zuordnung gemäß loc.cit. 52 ($\nu_1 = \nu_{\text{sym.Cl-H-Cl}}$,
 $\nu_2 = \delta_{\text{Cl-II-Cl}}$, $\nu_3 = \nu_{\text{asym.Cl-H-Cl}}$)

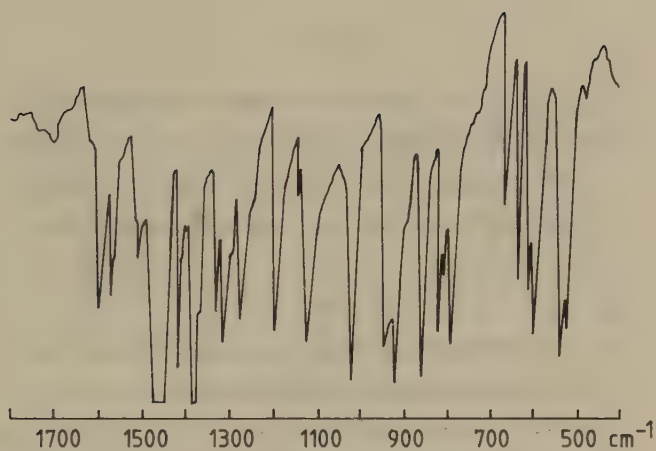


Abb. 2a: IR-Spektrum von Methyl-4-methoxyphenyl-trichlorphosphoran 3a

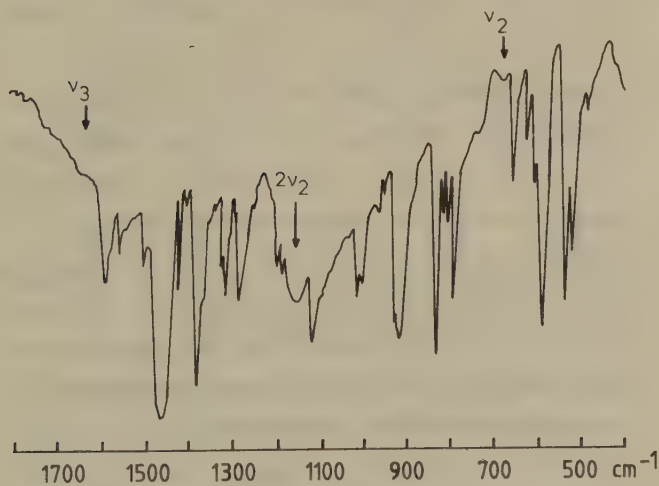


Abb. 2b: IR-Spektrum von Methyl-4-methoxyphenyl-dichlorphosphonium-hydrogendichlorid 5a

Die hieraus zu folgernde Asymmetrie des Hydrogendichloridanions wurde auch durch die Röntgenstrukturanalyse von 5a bestätigt, die das Vorliegen eines leicht gewinkelten, asymmetrischen Anions ergab. (Abb. 1)

In den Spektren von 5b und 5c zeigt sich im Bereich von $600 - 1200 \text{ cm}^{-1}$ jedoch nur ein sehr breiter, von anderen Banden stark überlagerter Bandenzug (Abb. 3a u. 4), ähnlich dem, wie er von EVANS und LO bei Hydrogendichloriden des Typs B gefunden wurde. (IR-Spektrum von $[(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}][\text{ClHC1}]$ s. Abb. 5)

Dieser Bandenzug findet sich bei der deuterierten Verbindung 5b $[\text{RR}'\text{PCl}_2]^+ [\text{Cl-D-Cl}]^-$ im Bereich von $450 - 850 \text{ cm}^{-1}$ (Abb. 3b). Er ist also gegenüber der nicht deuterierten Verbindung um den Faktor 0.7 zu kleineren Wellenzahlen hin verschoben. Eine analoge Verschiebung wurde auch beim H - D - Austausch im Falle der Tetraalkylammonium-hydrogendichloride beobachtet und zeigt, daß dieser Bandenzug aus Absorptionen des Anions resultiert.

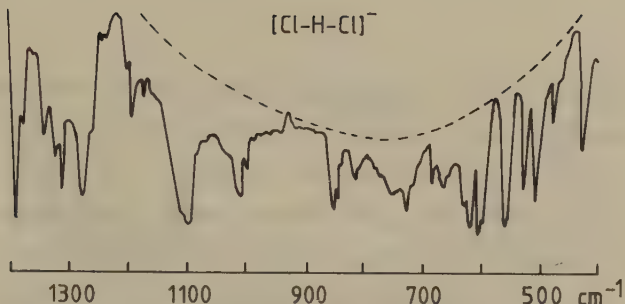


Abb. 3a: IR-Spektrum von Phenyl-4-methoxyphenyl-dichlorphosphonium-hydrogendichlorid 5b

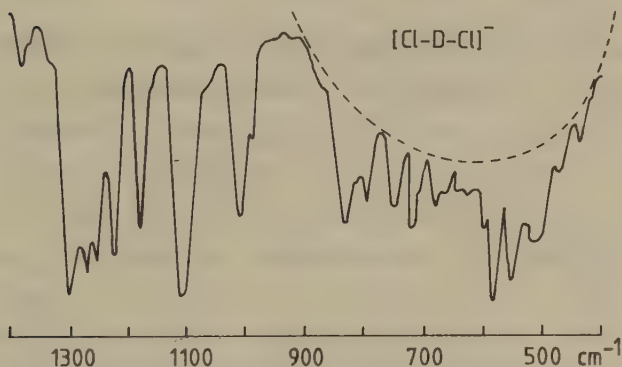


Abb. 3b: IR-Spektrum von Phenyl-4-methoxyphenyl-dichlorphosphonium-deuteriumdichlorid

Anmerkung: Die gestrichelten Linien deuten lediglich die ungefähre Lage der Absorptionsbande des Anions an. Eine genauere Bestimmung ist wegen der Überlagerung mit anderen Banden nicht möglich.

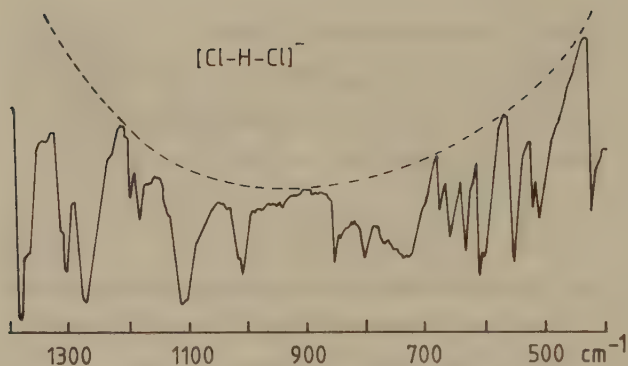


Abb. 4: IR-Spektrum von Di-4-methoxyphenyldichlorphosphonium-hydrogendichlorid 5c

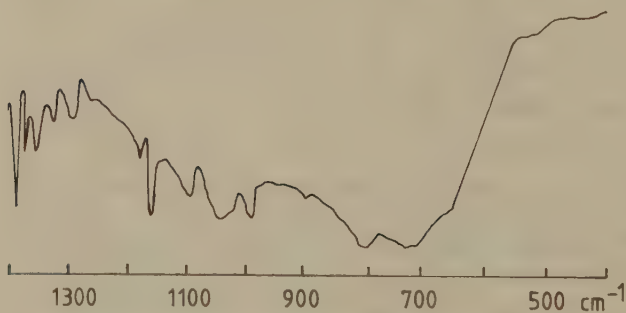


Abb. 5: IR-Spektrum von Tetraethylammonium-hydrogendichlorid (Das Spektrum ist loc. cit. 51 entnommen)

Auf Grund dieser Bandencharakteristik sollten in 5b und 5c demnach symmetrische Hydrogendichloridanionen vorliegen, ein Schluß, der durch eine Röntgenstrukturanalyse überprüft werden soll, die zur Zeit im Gange ist. Die Existenz eines derartigen symmetrischen Anions $[\text{Cl-H-Cl}]^-$ konnte jedoch bereits im Falle der Verbindung $[\text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4\text{PCl}_3][\text{Cl-H-Cl}]$ röntgenographisch nachgewiesen werden⁽⁵⁵⁾ (s. a. Kap. 7).

Es sei noch darauf hingewiesen, daß unterschiedliche Infrarotspektren auch bei O-H-O - Wasserstoffbrückenbindungen beobachtet werden⁽⁵⁶⁾. Hier erfolgt mit zunehmender Bindungsstärke der Wasserstoffbrücke eine starke Verbreiterung der O-H-Valenzschwingung unter gleichzeitiger Verschiebung zu kleineren Wellenzahlen.

Dieser Befund kann offensichtlich auch auf das Hydrogendichloridanion übertragen werden, da im Falle unserer Verbindungen das symmetrische $[\text{Cl-H-Cl}]^-$ -Ion einen kleineren Cl-Cl-Abstand (3.121 Å) und somit eine stärkere Wasserstoffbrückenbindung aufweist, als das asymmetrische Anion (3.212 Å bzw. 3.289 Å).

1.2 Massenspektren

In den mit Hilfe der Felddesorptionstechnik⁽⁵⁷⁾ aufgenommenen Massenspektren der Verbindungen 3a, 5a-c und 3f tritt in Übereinstimmung mit den zuvor diskutierten Ergebnissen jeweils nur der Molekülpeak für das Phosphoniumkation $RR'PCl_2^+$ als Peak höchster Masse und Intensität auf (Tab. 3).

	<u>3a</u>	<u>5a</u>	<u>5b</u>	<u>5c</u>	<u>3f</u>
R	CH ₃	CH ₃	C ₆ H ₅	An	C ₆ H ₅
R'	An	An	An	An	C ₆ H ₅
m/e	223	223	285	315	255

Tab. 3: Molekülpeak aus FD-Messungen an $RR'PCl_3$
3 und $[RR'PCl_2][Cl-H-Cl]$ 5
 (An = 4-CH₃OC₆H₄)

4.3 Kernresonanzspektroskopie

4.3.1 $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR

Die $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren der untersuchten Verbindungen zeigen jeweils Singulets in einem Bereich, der für Phosphoniumionen typisch ist⁽³⁹⁻⁴⁵⁾ (Tab. 4).

R'	CH_3		C_6H_5		$4\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4$	
	<u>3a</u>	<u>5a</u>	<u>3b</u>	<u>5b</u>	<u>3c</u>	<u>5c</u>
$\delta_{^{31}\text{P}}$ (ppm)	102.8	104	87.7	90.2	87.7	88.8

Tab. 4 $\delta_{^{31}\text{P}}$ (ppm) von $\text{RR}'\text{PCl}_3$ 3 und $[\text{RR}'\text{PCl}_2][\text{HCl}_2]$ 5
($\text{R} = 4\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4$), jeweils gesättigte Lösung
in CDCl_3

Gleichgewichte zwischen Phosphonium- und Phosphoranstruktur in Lösung können demnach mit hoher Wahrscheinlichkeit ausgeschlossen werden.

Die größere chemische Verschiebung von 3a und 5a gegenüber den anderen in Tabelle 4 aufgeführten Verbindungen läßt sich auf die im Vergleich zu

den aromatischen Substituenten geringere Abschirmung durch den Methylsubstituenten zurückführen.

Im Unterschied zu den Trichlorphosphoranen 3a-c fanden wir für das Dimethyl- (3d), Methyl-phenyl- (3e) und Diphenyltrichlorphosphoran (3f) jeweils geringere chemische Verschiebungen (Tab. 5), ein Befund, der durch eine schnelle Austauschreaktion zwischen kovalenter und ionischer Struktur erklärt werden kann (vgl. Kap. 4, Gl. 9).

	<u>3d</u>	<u>3e</u>	<u>3f</u>
R	CH ₃	CH ₃	C ₆ H ₅
R'	CH ₃	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅
a) RR'PCl ₃	27.4 [*]	53.2	67.0
b) RR'PCl ₃ + HCl	—	106.8	90.1

Tab. 5 $\delta_{31\text{P}}$ (ppm) von RR'PCl₃ 3d - f,

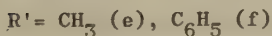
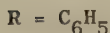
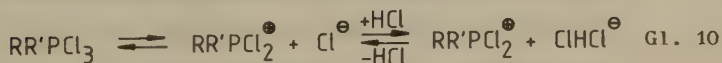
a = gesättigte Lösung CDCl₃

b = gleiche Lösung nach Sättigung mit

Chlorwasserstoff (* Lit.: 124 ppm
in (CH₃)₂P(O)Cl⁽⁷⁾)

Leitet man in die Lösungen von 3e und 3f Chlorwasserstoffgas ein, so verschieben sich die ^{31}P -Signale drastisch zu höheren Frequenzen (Tab. 5). Die hierbei resultierenden Resonanzen liegen nunmehr in dem Bereich, der für Phosphoniumstrukturen erwartet wird. Sie zeigen gleichzeitig die bereits zuvor erwähnte Substituentenabhängigkeit der chemischen Verschiebung des Phosphors in den Phosphoniumverbindungen.

Dieser Befund wird dann plausibel, wenn man annimmt, daß die in Lösung befindlichen Phosphorane 3e und 3f mit Chlorwasserstoff nach Gl. 10 zu Hydrogendi-
chloriden reagieren.



4.3.2 ^1H -NMR

Die bisher erhaltenen Ergebnisse der ^{31}P -NMR-Untersuchungen haben gezeigt, daß sowohl in den

Phosphonium-hydrogendichloriden 5a-c als auch in den Trichlorphosphoranen 3a-c Phosphoniumkationen $RR'PCl_2^+$ vorliegen. Man sollte daher erwarten, daß die 1H -NMR-Spektren beider Stoffklassen praktisch identisch sind. Dies ist in der Tat der Fall für 3b und 5b, sowie für 3c und 5c.

In den Spektren der Phosphonium-hydrogendichloride 5b und 5c tritt zusätzlich noch ein scharfes Singulett für das acide Proton im $[Cl-H-Cl]^-$ Ion bei 13.3 bzw. 12.85 ppm (ges. Lösung in $CDCl_3$) auf.

Einen auffälligen Unterschied findet man jedoch in den Spektren des Methyl-4-methoxyphenyltrichlorphosphorans 3a und des entsprechenden Phosphonium-hydrogendichlorids 5a. Sowohl das Dublett der $P-CH_3$ -Gruppe als auch das Multiplett der dem Phosphor orthoständigen aromatischen Wasserstoffe ist im Spektrum des Phosphonium-hydrogendichlorids 5a gegenüber den entsprechenden Signalen im Spektrum des Trichlorphosphorans 3a zu niedrigeren Frequenzen verschoben, während sich die übrigen Resonanzen praktisch nicht ändern (Tab. 6).

	$\delta_{H_{ortho}}$ mc (ppm)	$\delta_{H_{meta}}$ mc (ppm)	$\delta_{H_{OCH_3}}$ s (ppm)	$\delta_{H_{PCH_3}}$ dc (ppm)	$\delta_{H_{ClHCl}}$ s (ppm)
RR'PCl ₃	8.70	7.35	4.00	4.30	—
[RR'PCl ₂][Cl-H-Cl]	8.44	7.32	4.00	3.90	12.30

Tab. 6 δ_H (ppm) von RR'PCl₃ 3a und [RR'PCl₂][HCl₂] 5a
(R = 4-CH₃OC₆H₄, R' = CH₃), jeweils gesättig-
te Lösung CDCl₃

Mit abnehmender Konzentration wird lediglich das Singulett des aciden Protons im Spektrum von 5a zu niedrigen Frequenzen verschoben, während sowohl bei 3a, als auch bei 5a die übrigen Resonanzen unverändert bleiben.

4.4 Leitfähigkeitsmessungen

In Tab. 7 sind die molaren Leitfähigkeiten der Verbindungen 3 und 5 aufgelistet.

R	R'	Konz. mol/l	molare Leit- fähigkeit $\Omega^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^2$
4-CH ₃ OC ₆ H ₄	CH ₃	<u>3a</u> 0.01	102
		<u>5a</u> 0.01	132
	C ₆ H ₅	<u>3b</u> 0.01	111
		<u>5b</u> 0.01	123
	4-CH ₃ OC ₆ H ₄	<u>3c</u> 0.01	105
		<u>5c</u> 0.01	125
CH ₃	CH ₃	<u>3d</u> 0.005	105
CH ₃	C ₆ H ₅	<u>3e</u> 0.01	73
C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	<u>3f</u> 0.01	97

Tab. 7 molare Leitfähigkeiten von RR'PCl₃ 3 und
[RR'PCl₂][HCl₂] 5 (CH₃CN, 25°C)

Die Leitfähigkeit von Tetraethylammoniumjodid, das als starker binärer Vergleichselektrolyt herangezogen

gen wurde, betrug unter den gleichen Bedingungen (0.01 mol/l, CH_3CN , 25°C) $148 \text{ } \Omega^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^2$.

Es zeigt sich, daß die molaren Leitfähigkeiten von 3 und 5 in der gleichen Größenordnung liegen wie die des Vergleichselektrolyten, so daß sie im Einklang mit den zuvor diskutierten Ergebnissen der $^{31}\text{P} \{^1\text{H}\}$ -NMR-Untersuchungen als binäre Elektrolyte angesehen werden können.

4.5 Über den Einfluß des 4-Methoxyphenyl- substituenten auf die Stabilität der Phosponium-hydrogendichloride

Die vorhin beschriebenen Untersuchungen haben gezeigt, daß nur 4-methoxyphenylsubstituierte Phosponiumionen Hydrogendichloridanionen zu stabilisieren vermögen.

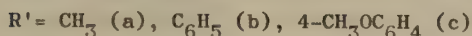
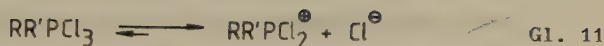
Möglicherweise läßt sich dieser Befund auf den + M - Effekt des 4-Methoxyphenylsubstituenten zurückführen, der eine Delokalisierung der am Phosphor befindlichen Ladung gemäß



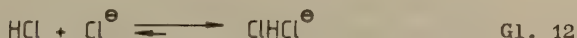
bewirkt⁽⁵⁹⁾.

Hierdurch wird das Phosponiumion stabilisiert und die Basizität des Phosphors erhöht.

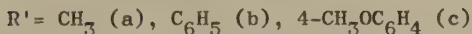
Daher liegen die 4-methoxyphenylsubstituierten Trichlorphosphorane 3a-c im Gegensatz zu den Verbindungen 3d-f auch in Lösung vollständig dissoziiert vor. (Gl. 11)



Da andererseits die Assoziationskonstante für das System



in organischen Lösungsmitteln beträchtlich ist (z.B. in $C_6H_5NO_2$: 500 - 1000⁽⁶⁰⁾), vermögen die Phosphorane 3a-d eine den Phosphoniumionen äquivalente Menge HCl nach Gl. 13



in Form von Hydrogendichloridionen zu binden.

Bei den nicht vollständig dissoziierten Verbindungen 3d-f kann die Hydrogendichloridbildung nach Gl. 13, wie die in Kap. 4.3.1 beschriebenen Kern-

resonanzuntersuchungen gezeigt haben, nur durch Zugabe eines Überschusses von Chlorwasserstoff noch erreicht werden. Versucht man dann allerdings aus solchen Lösungen die Phosphonium-hydrogendichloride kristallin zu gewinnen, so erhält man stets nur die eingesetzten Trichlorphosphorane zurück.

Bei den Phosphonium-hydrogendichloriden 5a-c muß also zusätzlich noch eine Stabilisierung des Anions im Kristallgitter erfolgen.

Hierbei scheint der Einfluß des Kationenradius, der bei Tetraalkylammonium-hydrogendichloriden nachgewiesen wurde⁽⁶¹⁾ (Zunahme der Stabilität mit wachsendem Ionenradius), nicht ausschlaggebend zu sein:

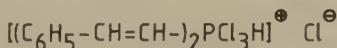
Das sicherlich größere Diphenyldichlorphosphoniumkation $(C_6H_5)_2PCl_2^+$ bildet zum Beispiel im Gegensatz zur entsprechenden Methyl-4-methoxyphenylverbindung kein kristallines Hydrogendichlorid.

Auch liegt, wie die Röntgenstrukturanalyse von 5a zeigt, keine Wechselwirkung zwischen dem Wasserstoff

des $[Cl-H-Cl]^-$ Ions und der OCH_3 -Gruppe des 4-Methoxyphenylrestes vor, auf die ebenfalls die Stabilität der kristallinen Phosphonium-hydrogendichloride zurückgeführt werden könnte.

Wahrscheinlich ist, wie beim Tropylium-hydrogendichlorid⁽⁶²⁾, auch im vorliegenden Falle die Stabilität der festen Hydrogendichloride durch die starke Delokalisierung der Kationenladung bedingt.

Zu erwähnen ist noch, daß das Di-styryltrichlorphosphoran ebenfalls ein "HCl - Addukt" bildet⁽⁶³⁾, für das die Struktur

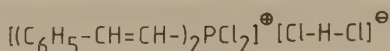


vorgeschlagen wurde. Da auch bei der Styrylgruppe die Delokalisierung der positiven Ladung eines Phosphoniumkations durch Mesomerie möglich ist⁽⁵⁹⁾,

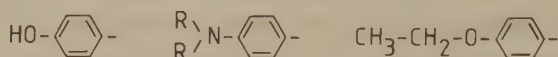


handelt es sich auch bei dieser Verbindung höchst-

wahrscheinlich um das Di-styryldichlorphosphonium-
hydrogendichlorid



Im Zusammenhang mit der hier diskutierten These
wäre es nun interessant, den Einfluß anderer Sub-
stituenten mit gleichgroßem + M - Effekt auf ihre
Fähigkeit zur Bildung kristalliner Phosphonium-
hydrogendichloride zu untersuchen. In Frage kämen
hierfür zum Beispiel die Substituenten:

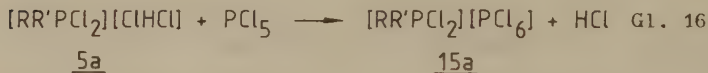


Im ersteren Falle dürfte jedoch die freie Hydroxyl-
gruppe mit den P-Cl-Bindungen des Phosphoniumions
unter Esterbildung reagieren, während beim zweiten
Substituenten die Dialkylaminogruppe mit Chlorwasser-
stoff unter Bildung eines Ammoniumkations reagieren
kann.

Anzuehsten noch dürfte die 4-Ethoxyphenylgruppe mit
vergleichbarem + M - Effekt zur Überprüfung dieser
These geeignet sein.

Im Verlaufe dieser Arbeit zeigte sich nun, daß in solchen Salzen auch ein Lewissäureaustausch erfolgen kann.

So findet bei der Umsetzung von 5a mit Phosphor-
pentachlorid in Chloroform eine glatte Reaktion
nach Gl. 16



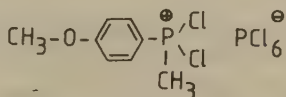
statt, bei der aus der Lösung unter gleichzeitiger
Chlorwasserstoffentwicklung Methyl-4-methoxyphenyl-
dichlorphosphonium-hexachlorophosphat 15a ausfällt.

15a bildet farblose Kristalle, die bei 123 - 125°C
schmelzen und sich in unpolaren Lösungsmitteln und
Chloroform kaum, in Methylenchlorid und Acetonitril
hingegen gut lösen.

Das Infrarotspektrum von 15a ist bis auf eine zu-

sätzliche breite Bande bei 430 cm^{-1} , die einer asymmetrischen Valenzschwingung des PCl_6^- - Ions zuzuordnen ist^(27,65), mit dem Spektrum des Trichlorphosphoräns 5a identisch.

Die in Tabelle 8 zusammengefaßten Ergebnisse ($^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-, FD-Massenspektrum, Leitfähigkeitsmessung) zeigen eindeutig, daß 15a sowohl in Lösung als auch im Festkörper eine ionische Struktur gemäß



15a

aufweist.

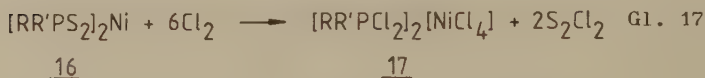
	$\delta_{^{31}\text{P}}$ (ppm)	FD - MS m/e	molare Leitfähig- keit (0.01 mol/l CH_3CN , 25°C)
$\text{RR}'\text{PCl}_2^+$	102.9	223	$118\ \Omega^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^2$
PCl_6^-	-295.7	171 (PCl_4^+)	

Tab. 8 Ergebnisse der $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-, FD - MS-Spektren und Leitfähigkeitsmessung von $[\text{RR}'\text{PCl}_2][\text{PCl}_6]$ 15a ($\text{R} = 4\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4$, $\text{R}' = \text{CH}_3$)

5.2 Bis-(diorganodichlorphosphonium)-tetra-
chloronickelate(II) $[\text{RR}'\text{PCl}_2]_2 [\text{NiCl}_4]$ 17

Im Zusammenhang mit den in Kap. 3 beschriebenen Reaktionen von Dithiophosphinsäurederivaten 13 wurde auch eine Umsetzung von Dithiophosphinato-nickel(II)-komplexen $[\text{RR}'\text{PS}_2]_2 \text{Ni}$ 16^(22,25,26) mit Chlor in Tetrachlorkohlenstoff durchgeführt.

Hierbei wurden nach Gl. 17



R = 4-CH₃OC₆H₄ (a), CH₃ (b,c), C₆H₅(d)

R' = CH₃ (a,b), C₆H₅ (c,d)

tiefblaue, feinkristalline Verbindungen der Zusammensetzung 17 erhalten.

Das Vorliegen des Chromophors $[\text{NiCl}_4]^{2-}$ konnte durch das Elektronenspektrum der Verbindungen in Acetonitril nachgewiesen werden. Hier zeigten sich die für diese Anionen typischen Absorptionsbanden⁽⁶⁶⁾ (Tab. 9).

R	R'	ν_2 (cm ⁻¹)	ν_3 (cm ⁻¹)	μ_{eff} B.M.
CH ₃	CH ₃	8190	14350sh, 15200sh, 16200, 17400sh	3.66
CH ₃	C ₆ H ₅	8200	14300sh, 15250sh, 16150, 17300sh	3.65
C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	8200	14450sh, 15200sh, 16180, 17400sh	3.53
4-CH ₃ OC ₆ H ₄	CH ₃	8200	14400sh, 15300sh, 16200, 17300sh	3.59

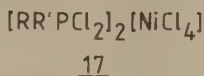
Tab. 9 Elektronenspektren und magnetische Momente der
Diorganodichlorphosphonium-tetrachloronickelate
[RR'PCl₂]₂[NiCl₄] 17 (UV-VIS-Spektrum in CH₃CN)

Die magnetischen Momente dieser Verbindungen liegen ebenfalls in einem Bereich, der im allgemeinen bei tetraedrisch koordiniertem Ni(II) gefunden wird⁽⁶⁷⁾ (Tab. 9).

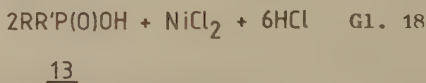
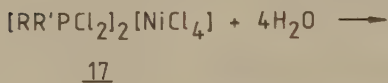
Die molaren Leitfähigkeiten (Acetonitril, 0.005 mol/l, 25°C) liegen mit 193 (17a), 195 (17b), 191 (17c) und 186 Ω⁻¹ . mol⁻¹ . cm² (17d) deutlich höher als bei binären Elektrolyten (vgl. Kap. 4.4). Dies steht mit ihrer Struktur als ternäre Elektrolyte im Einklang.

Die Verbindungen 17a-d haben demnach sowohl in

Lösung als auch im Festkörper eine ionogene Struktur gemäß



Die Tetrachloronickelate 17a-d erweisen sich als extrem hydrolyseempfindliche Substanzen. Bei Zutritt von Luftfeuchtigkeit nehmen sie sofort die gelbe Farbe von wasserfreiem Nickelchlorid an. Mit Wasser reagieren sie heftig gemäß Gl. 18

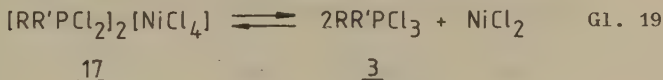


R = 4-CH₃OC₆H₄ (a), CH₃ (b,c), C₆H₅ (d)

R' = CH₃ (a,b), C₆H₅ (c,d)

zu den entsprechenden Phosphinsäuren 13, Nickelchlorid und Chlorwasserstoff.

Im Unterschied zu dem 4-methoxyphenylsubstituierten Tetrachloronickelat 17a, das auch in Chloroform und Methylenchlorid löslich ist, lösen sich 17b-d nur in Acetonitril, und zwar mit tiefblauer Farbe. In den gesättigten Lösungen von 17b-d in CH_3CN stellt sich dabei offenbar ein temperaturabhängiges Gleichgewicht nach Gl. 19 ein,



$\text{R} = \text{CH}_3$ (b,c), C_6H_5 (d)

$\text{R}' = \text{CH}_3$ (b), C_6H_5 (c,d)

das bei Siedehitze anscheinend völlig auf der Seite des Komplexes liegt. Beim Abkühlen der Lösungen fällt nämlich aus diesen allmählich wasserfreies Nickelchlorid aus, während gleichzeitig die Farbintensität der überstehenden Lösung abnimmt.

Bei 17a wurde dies nicht beobachtet.

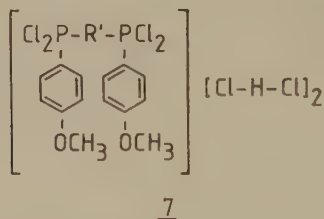
Dafür zeigte es im Gegensatz zu 17b-d eine hohe Reaktivität gegenüber gasförmigem Chlorwasserstoff. Es zerfließt bereits mit Spuren dieses Gases unter Bildung eines tiefblauen Öls.

Diese im Vergleich zu den Tetrachloronickelaten 17b-d hohe Reaktivität gegenüber Chlorwasserstoff hängt möglicherweise mit der großen Stabilität des Methyl-4-methoxyphenyldichlorphosponium-hydrogen-dichlorids 5a zusammen, das sich bei dieser Reaktion bildet.

6. Bifunktionelle Phosphonium-hydrogen-
dichloride $[Cl_2P(R)R'P(R)Cl_2][ClHCl]_2$
und $Cl_3P(CH_3)-C_6H_4-P(CH_3)Cl_3$

6.1 Darstellung und Eigenschaften

Setzt man an Stelle monofunktioneller Dithiophosphinsäuren 4 die bifunktionellen Säuren 6a bzw. 6b mit Chlor in Tetrachlorkohlenstoff um, so erhält man, wie bereits in loc. cit. 11 beschrieben, die bifunktionellen Dichlorphosphonium-hydrogendichloride 7a und 7b



$R' = -(CH_2)_4-$ (a), $1,4-C_6H_4$ (b)

mit 46% bzw. 41% Ausbeute als farblose, sehr hydrolyseempfindliche Kristalle vom Schmelzpunkt 123 - 124°C bzw. 156 - 157°C. Leitet man jedoch unmittelbar nach Beendigung der Chlorierung für kurze Zeit

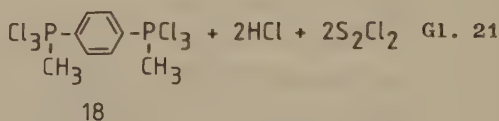
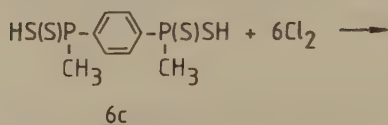
Chlorwasserstoffgas in das Reaktionsgemisch ein, so kann die Ausbeute an 7a und 7b auf 90% bzw. 94% gesteigert werden.

Offensichtlich wird die bei der Reaktion entstehende stöchiometrische Menge HCl nicht schnell genug in Form von $[\text{Cl-H-Cl}]^-$ Ionen gebunden und kann daher teilweise aus dem Reaktionsgemisch entweichen. Dies hat eine Verminderung der Ausbeute an 7a und 7b zur Folge, die erst durch zusätzlichen Chlorwasserstoff erhöht werden kann.

Zur Reinigung suspendiert man 7a bzw. 7b in Methylenchlorid und bringt sie durch Einleiten von HCl - Gas vollständig in Lösung. Bei Zugabe von Trimethylchlorsilan erhält man sie aus dieser Lösung in feinen Nadeln.

Um auch im Falle der bifunktionellen Chlorphosphorane nachzuweisen, daß nur bei 4-methoxyphenylsubstituierten Verbindungen Phosphonium-hydrogendichloride entstehen, wurde die 1.4-Phenylen-bis(methyldithiophosphinsäure) 6c in analoger Reaktion

mit Chlor umgesetzt. Erwartungsgemäß entstand hierbei nach Gl. 21



mit 90% Ausbeute das bifunktionelle Trichlorphosphoran 18 als farblose, pulvrige Verbindung, die bei 173 - 175°C schmilzt und in Chloroform, Methylenchlorid und Acetonitril nur mäßig löslich ist.

6.2 Zur Struktur von 7a, 7b und 18

Infrarotspektroskopie

In den Infrarotspektren der Phosphonium-hydrogendichloride 7a und 7b werden versuchsweise jeweils zwei starke Absorptionsbanden, die in den Spektren der entsprechenden Bromverbindungen fehlen, der symmetrischen und asymmetrischen P-Cl-Valenzschwingung zugeordnet (Tab. 10). Eine analoge

Zuordnung wird auch beim Trichlorphosphoran 18 versucht (vgl. Kap. 4.1).

	R	$\nu_{\text{C-Cl}}$	R'	$\nu_{\text{P-Cl sym.}}$ (cm^{-1})	$\nu_{\text{P-Cl asym.}}$ (cm^{-1})
<u>7a</u>	4-CH ₃ OC ₆ H ₄		-(CH ₂) ₄ -	530	599
<u>7b</u>	4-CH ₃ OC ₆ H ₄		-C ₆ H ₄ -	532	589
<u>18</u>	CH ₃		-C ₆ H ₄ -	511	585

Tab. 10 P-Cl-Valenzschwingungen der bifunktionellen Verbindungen 7a, 7b und 18

Die Absorptionsbanden des Hydrogendichloridanions sind im Spektrum der 1.4-tetramethylenverbrückten Verbindung 7a deutlich als breiter, unsymmetrischer Bandenzug zwischen 600 - 1200 cm^{-1} zu erkennen (Abb. 6) und lassen nach EVANS und LO auf ein symmetrisches $[\text{Cl-H-Cl}]^-$ Ion schließen⁽⁵¹⁾. Im Spektrum des 1.4-phenylenverbrückten 7b hingegen kann, wie bereits bei dem monofunktionellen Phosphonium-hydrogendichlorid 5a, jeweils eine breite Absorptionsbande bei ca. 1600 cm^{-1} und 1155 cm^{-1} der ν_3^- und 2 ν_2^- Schwingung eines unsymmetrischen Hydrogendichloridanions zugeordnet werden⁽⁵²⁾ (Abb. 7) (vgl. Kap. 4.1).

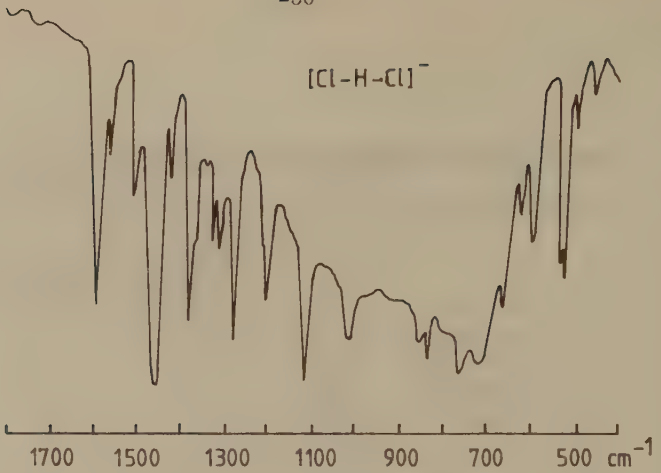


Abb. 6: IR-Spektrum von 1.4-Tetramethylen-bis-(4-methoxyphenyldichlorphosphonium)-di-hydrogendichlorid **7a**

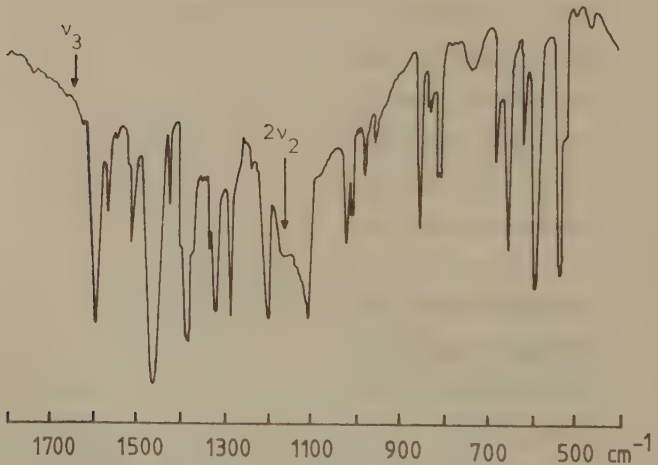


Abb. 7: IR-Spektrum von 1.4-Phenylen-bis(4-methoxyphenyldichlorphosphonium)-di-hydrogendichlorid **7b**

$^{31}\text{P} \{^1\text{H}\}$ -NMR

Das $^{31}\text{P} \{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von 7a weist in Übereinstimmung mit einer Phosphoniumstruktur ein Singulett bei 109.2 ppm auf. Für 7b liegt die chemische Verschiebung des Phosphors jedoch bei 27.1 ppm und deutet somit auf einen schnellen Austausch zwischen Phosphonium- und Phosphoranstruktur hin. In Übereinstimmung hiermit findet man für eine mit Chlorwasserstoff gesättigte Lösung von 7b in Methylchlorid einen $\delta_{^{31}\text{P}}$ - Wert von 86.9 ppm, der für eine Phosphoniumstruktur typisch ist. Die Zugabe von Chlorwasserstoff führt also bei 7b, wie es auch schon bei den monofunktionellen Trichlorphosphoranen 3d-f beobachtet wurde (vgl. Kap. 4.2), zu einer Verschiebung des Gleichgewichtes zugunsten der Phosphoniumstruktur.

Für das bifunktionelle Trichlorphosphoran 18 findet man erwartungsgemäß eine chemische Verschiebung des Phosphors von 42.7 ppm, die wie bei 7b auf ein Gleichgewicht zwischen Phosphoranstruktur einerseits und Phosphoniumstruktur andererseits

zurückgeführt werden kann. Bei Sättigung einer Lösung von 18 in Methylenchlorid mit Chlorwasserstoff resultiert jedoch nur ein $\delta_{^{31}\text{P}}$ - Wert von 49.7 ppm. Im Gegensatz zu dem Phosphonium-hydrogendichlorid 7b wird also offensichtlich im Falle von 18 auch mit Chlorwasserstoff das Gleichgewicht nur wenig auf die Seite der Phosphoniumstruktur verschoben.

Leitfähigkeitsmessungen

In Übereinstimmung mit den Befunden der $^{31}\text{P} \{^1\text{H}\}$ -NMR-Untersuchungen nimmt die molare Leitfähigkeit der ternären Elektrolyte in der Reihenfolge 7a - 7b - 18 stark ab (Tab. 11)

	<u>7a</u>	<u>7b</u>	<u>18</u>
molare Leitfähigkeit			
$\Omega^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^2$	181	157	87

Tab. 11 molare Leitfähigkeit von 7a, 7b und 18 (jeweils 0.005 mol/l, CH_3CN , 25°C)

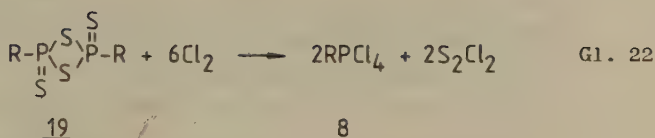
Das für 7b und 18 angenommene Dissoziationsgleichgewicht wird demnach auch durch die Abnahme der molaren Leitfähigkeiten dieser Verbindungen deutlich angezeigt, da die Ionenbeweglichkeiten hier in erster Näherung als gleich angesehen werden können.

7. 4-Methoxyphenyltrichlorphosphonium-hydro-
gendichlorid [RPCl₃] [ClHC1] und 4-Methoxy-
phenyltetrachlorphosphoran RPCl₄

Nach den bisherigen Erkenntnissen war zu erwarten, daß auch das 4-Methoxyphenyltetrachlorphosphoran 8, das erstmals von MICHAELIS beschrieben wurde⁽⁷⁾, mit Chlorwasserstoff unter Bildung eines Phosphonium-hydrogendichlorids reagiert.

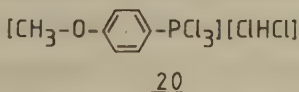
Die von MICHAELIS angegebene Synthese ist jedoch zur Herstellung größerer Mengen 8 nicht geeignet. Das hierbei benötigte 4-Methoxyphenyldichlorphosphan, das anschließend durch Chlorierung in das Tetrachlorphosphoran 8 übergeführt wird, ist nämlich nur in geringer Ausbeute aus Anisol und PCl₃ in Gegenwart von AlCl₃ erhältlich (68).

Wir versuchten daher, 8 durch Chlorierung des 4-Methoxyphenylperthiophosphonsäureanhydrids 19⁽⁶⁹⁾ in Tetrachlorkohlenstoff nach Gl. 22 zu synthetisieren, konnten aber aus der hierbei erhaltenen Reaktionslösung 8 nicht isolieren.



Leitet man jedoch nach beendeter Chlorierung in diese Lösung Chlorwasserstoffgas ein, so scheidet sich ein schweres Öl ab, das beim Schütteln mit Ligroin kristallin erstarrt.

Das Produkt erwies sich (siehe unten) als das gesuchte 4-Methoxyphenyltrichlorphosphonium-hydrogendichlorid 20,

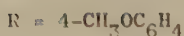
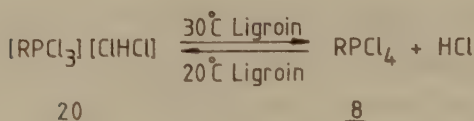


das so mit 80% Ausbeute erhalten wurde.

Zur Reinigung suspendiert man 20 in abs. Ligroin (30 - 50°C) und bringt es durch Einleiten von Argon in der Siedehitze vollständig in Lösung. Beim anschließenden Überleiten von Chlorwasserstoff

bei Raumtemperatur scheidet sich 20 in farblosen, extrem hydrolyseempfindlichen Nadeln vom Schmelzpunkt 81 - 83°C aus der Lösung ab.

Das Phosphonium-hydrogendichlorid 20 kann gemäß Gl. 23



in das Tetrachlorphosphoran 8 übergeführt werden, wenn man es, wie bereits zuvor beschrieben, in siedendem Ligroin (30 - 50°C) suspendiert und in die Suspension bis zum Erreichen einer klaren Lösung Argon einleitet. Beim Einengen dieser Lösung im Vakuum fällt dann 8 in farblosen Kristallen, Schmelzpunkt 71 - 73°C (Lit.: 41°C⁽⁷⁾), an, die sich in organischen Lösungsmitteln gut lösen.

In den Infrarotspektren von 20 und 8 kann jeweils eine breite, gegliederte Bande bei 600 cm⁻¹ einer unsymmetrischen P-Cl-Valenzschwingung zugeordnet

werden⁽²⁷⁾, da diese Bande im Spektrum des entsprechenden Bromphosphorans fehlt. Die Absorptionen des Hydrogendichloridanions können im Spektrum von 20 jedoch nicht eindeutig zugeordnet werden, da sämtliche Absorptionsbanden in diesem Spektrum etwas verbreitert und schlecht aufgelöst sind.

Eine Röntgenstrukturanalyse von 20 zeigt jedoch, daß dieses gemäß $[\text{RPCl}_3][\text{Cl-H-Cl}]$ eine ionische Struktur besitzt⁽⁵⁵⁾ (Abb. 8a, b).

Ein symmetrisches und ein asymmetrisches Hydrogendichloridanion besetzen im Kristallgitter zwei unterschiedliche Lagen. Eine bei -123°C durchgeführte Strukturuntersuchung ergab, daß das symmetrische Hydrogendichloridanion zwei äquivalente Wasserstofflagen aufweist, auf die das Wasserstoffatom statistisch verteilt ist (Abb. 8b).

Ein Vergleich der $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren von 20 und 8 ergab folgendes:

Die chemische Verschiebung des Phosphors beim Tetrachlorphosphoran 8 liegt mit $-48.2 \text{ ppm (CCl}_4\text{)}$

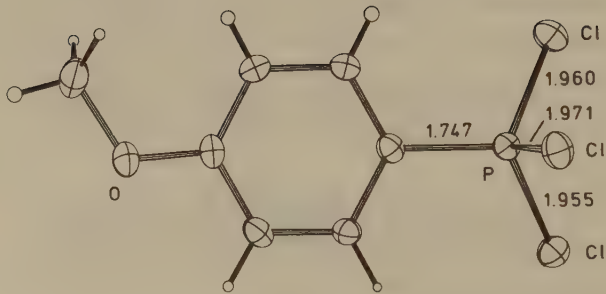


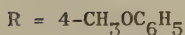
Abb. 8a: Struktur des Kations von 4-Methoxyphenyltrichlorphosphonium-hydrogendichlorid 20



Abb. 8b: Struktur des symmetrischen und asymmetrischen Hydrogendichloridanions von 20 (Bindungsabstände in Å)

in einem Bereich, der allgemein für kovalente Strukturen angegeben wird (vgl. Kap. 4). Wie auch schon das Löslichkeitsverhalten und der im Vergleich zu dem Phosphonium-hydrogendichlorid 20 niedrigere Schmelzpunkt von 8 vermuten läßt, ist demnach für diese Verbindung eine kovalente Phosphoranstruktur anzunehmen.

Das Singulett im $^{31}\text{P} \{^1\text{H}\}$ -Spektrum des Hydrogendichlorids 20 hingegen liegt bei 61.8 ppm. Da nach dem Sättigen der CH_2Cl_2 - Lösung von 20 mit Chlorwasserstoffgas eine chemische Verschiebung des Phosphors von 94.8 ppm resultierte, läßt sich ein Dissoziationsgleichgewicht gemäß Gl. 24



formulieren, das durch Erhöhung der Chlorwasserstoffkonzentration auf die Seite des Phosphoniumhydrogendichlorids verschoben wird.

Eine analoge Verschiebung erfolgt überraschenderweise auch bei Temperaturerniedrigung einer Lösung

von 20 in Methylenchlorid.

So beobachtet man im Bereich von +30 bis -60°C eine lineare Verschiebung des $\delta_{31\text{P}}$ - Wertes von 55.1 ppm (+30°C) auf 95.3 ppm (-60°C) (Tab. 12, Abb. 9).

Temperatur (°C)	$\delta_{31\text{P}}$ (ppm)	Halbwertsbreite (Hz)
30	55.1	18
21	59.4	18
10	64.1	18
0	68.3	27
-10	72.7	45
-20	79.5	49
-30	83.9	54
-40	93.6	32
-50	94.9	9
-60	95.3	9
-70	95.5	6

Tab. 12 Chemische Verschiebung $\delta_{31\text{P}}$ und Halbwertsbreite der Signale aus $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Messungen bei variabler Temperatur an $[\text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4\text{PCl}_3][\text{ClHCl}]$ 20 (CH_2Cl_2)

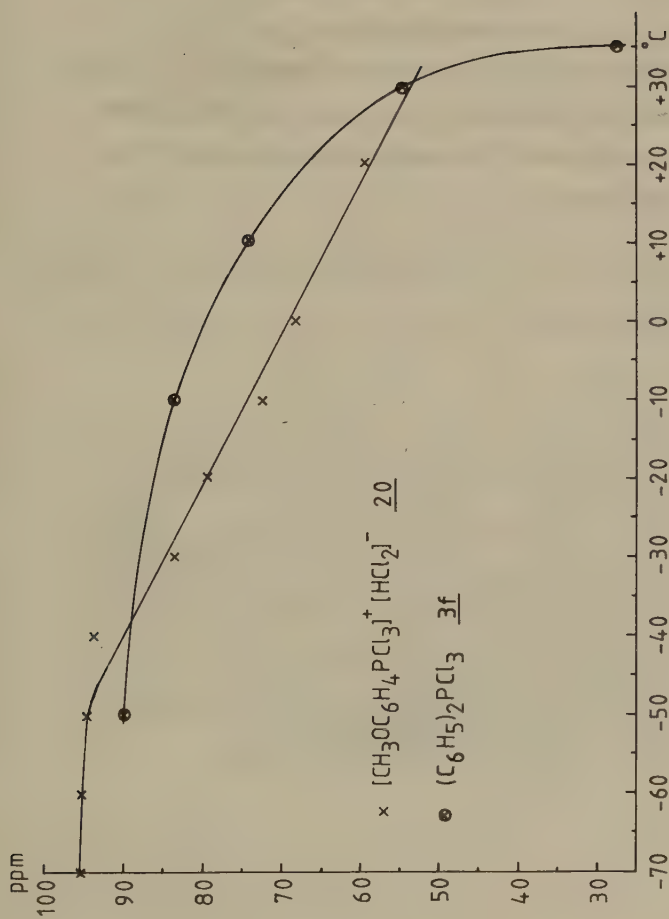


Abb. 9: Temperaturabhängigkeit von δ_{31P} für $\text{RPCl}_3^+ \text{ClHCl}^- \underline{20}$ und $\text{R}_2\text{PCl}_3 \underline{3f}$

Der Wert von 95.3 ppm kann als Grenzwert der chemischen Verschiebung für die Phosphoniumstruktur RPCl_3^+ angesehen werden, da unterhalb -60°C keine weitere Änderung dieses Wertes erfolgt und eine entsprechende chemische Verschiebung bereits in mit Chlorwasserstoff gesättigter Lösung ermittelt wurde (94.8 ppm).

Am Beispiel des Diphenyltrichlorphosphorans 3f konnte gezeigt werden, daß eine derartige Gleichgewichtsverschiebung nicht nur bei 20 auftritt.

Auch im Falle dieser Verbindung beobachtet man eine allerdings nicht lineare Temperaturabhängigkeit von $\delta_{31\text{P}}$ (Abb. 9). Bei -60°C nähert sich $\delta_{31\text{P}}$ asymptotisch einem Wert von 90 ppm, der ebenfalls schon in mit Chlorwasserstoff gesättigter Lösung von 3f gemessen wurde (90.1 ppm, vgl. Kap. 4.3.1). Bei dieser Temperatur liegt 3f ebenso wie 20 demnach praktisch vollständig dissoziiert vor.

¹H-NMR

Da, wie erwähnt, für 20 eine ionische, für 8 hingegen eine kovalente Struktur nachgewiesen wurde, sollten sie sich auch hinsichtlich ihrer ¹H-NMR-Spektren unterscheiden. Dies ist, wie Tabelle 13 zeigt, in der Tat der Fall. Auffällig ist, daß hierbei auch eine deutliche Beeinflussung der Methoxyprotonen zu erkennen ist.

		$\delta_{\text{H}_{\text{ortho}}}$ (ppm)	$\delta_{\text{H}_{\text{meta}}}$ (ppm)	$\delta_{\text{H}_{\text{OCH}_3}}$ (ppm)	$\delta_{\text{H}_{\text{ClHCl}}}$ (ppm)
RPCl ₄	<u>8</u>	8.00	6.90	3.83	—
[RPCl ₃][HCl ₂]	<u>20</u>	8.26	7.26	3.98	10.2
<u>20</u> + HCl		8.27	7.27	3.99	9.4

Tab. 13 δ_{H} (ppm) von 8, 20 und 20 in HCl-gesättigter Lösung (jeweils gesättigt in CH₂Cl₂) (R = 4-CH₃OC₆H₄)

Abschließend soll noch ein interessanter Befund erwähnt werden:

Bei Zugabe von Chloroform zu festem Phosphoniumhydrogendichlorid 20 erhält man zunächst eine klare Lösung, aus der sich nach einiger Zeit farblose Kristalle abscheiden, die durch Einleiten von Chlorwasserstoffgas wieder in Lösung gebracht werden können. Leitet man nun über diese Lösung einen Strom trockenen Argons, so fallen allmählich farblose, sechseckige Plättchen der Zusammensetzung



aus, die durch Analyse, IR- und ^1H -NMR-Spektrum charakterisiert wurden. Die bei $81 - 83^\circ\text{C}$ schmelzenden Kristalle geben im Vakuum quantitativ Chlorwasserstoff und Chloroform unter Bildung des Tetra-chlorphosphorans 8 ab.

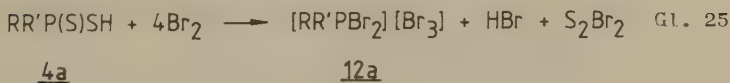
8. Bromphosphorane

8.1 Methyl-4-methoxyphenyldibromphosphonium- tribromid [RR'PBr₂][Br₃], Diorganotribrom- phosphorane RR'PBr₃ und 4-Methoxyphenyl- tetrabromphosphoran RPBr₄

Darstellung und Eigenschaften

Wie in der Einleitung zu dieser Arbeit erwähnt, sollte unter anderem auch überprüft werden, ob bei einer Bromierung von Dithiophosphinsäuren 4 entsprechende Diorganodibromphosphonium-hydrogen-dibromide entstünden.

Bei der Umsetzung der Methyl-4-methoxyphenyldithiophosphinsäure 4a mit Brom in Tetrachlorkohlenstoff erhielten wir jedoch gemäß Gl. 25



R = 4-CH₃OC₆H₄

R' = CH₃

das Methyl-4-methoxyphenyldibromphosphonium-tribromid 12a mit 78 % Ausbeute. Die orangefarbenen Kristalle, die man durch Umfällen aus Methylenchlorid/Ligroin reinigen kann, schmelzen bei 105 - 107°C und enthalten Brom der Oxidationsstufe ± 0 entsprechend der Formulierung

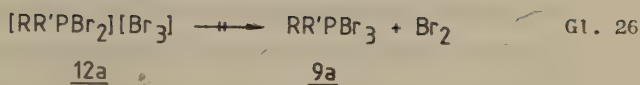


für das Tribromidanion. Daher oxidiert die Substanz unter bestimmten Bedingungen (vgl. Experimenteller Teil) eine stöchiometrische Menge Jodid zu Jod.

Die Charakterisierung von 12a erfolgte durch Analyse, IR- und NMR-Spektren.

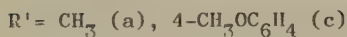
12a ist in Methylenchlorid, Chloroform und Acetonitril gut, in Tetrachlorkohlenstoff, Benzol und Ligroin jedoch nur wenig löslich. An der Luft hydrolysiert es momentan unter Freisetzung von Bromwasserstoff und Brom.

Es wurde versucht, das Tribromid 12a nach Gl. 26



durch Austreiben des elementaren Broms in siedendem Chloroform in das Tribromphosphoran 9a zu überführen. Dies gelang jedoch nicht.

Man erhält aber 9a in einer Halogenaustauschreaktion, wenn man durch eine Lösung des Phosphoniumhydrogendichlorids 5a während ca. 30 Min. Bromwasserstoffgas leitet. (Gl. 27)

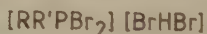


In analoger Reaktion erhält man aus dem Phosphoniumhydrogendichlorid 5c das entsprechende Tribromphosphoran 9c.

Die Tribromphosphorane 9a und 9c fallen aus der klaren Reaktionslösung sowohl beim Überleiten von Argon, als auch bei Zugabe von Tetrachlorkohlenstoff praktisch quantitativ aus. Die farblosen, glänzenden, an der Luft rauchenden Kristalle schmelzen bei 191 - 194°C und 196 - 197°C.

Sie wurden durch Analyse, IR- und NMR-Spektren sowie durch Leitfähigkeitsmessungen charakterisiert.

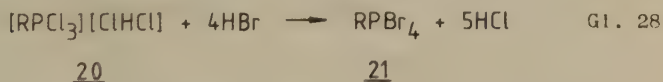
In Methylenchlorid ist 9a nur wenig, 9c jedoch gut löslich. In Chloroform gehen beide nur mit einem Überschuß von Bromwasserstoffgas in Lösung, fallen jedoch beim Austreiben des HBr mit Argon wieder aus der Lösung aus. Phosphonium-hydrogendibromide



konnten also nach dem hier geschilderten Verfahren nicht erhalten werden.

Es sei schließlich noch erwähnt, daß im Falle von 5a die Umsetzung auch durch Aufkondensieren von Bromwasserstoffgas auf festes Phosphonium-hydrogendichlorid realisiert werden konnte.

Führt man die Halogenaustauschreaktion mit 4-Methoxyphenyltrichlorphosphonium-hydrogendichlorid 20 in Chloroform durch, so erhält man gemäß Gl. 28



das 4-Methoxyphenyltetrabromphosphoran 21 in hellgelben, glänzenden und an der Luft rauchenden Kristallen vom Schmelzpunkt 187 - 190°C. Diese sind in Methylenchlorid und Acetonitril nur mäßig löslich und ihre Löslichkeit wird auch in mit Bromwasserstoff gesättigten Lösungsmitteln nur geringfügig erhöht.

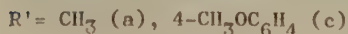
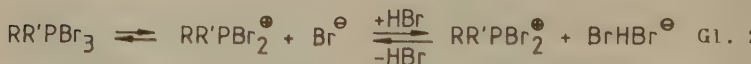
³¹P{¹H}-NMR

Die chemischen Verschiebungen des Phosphors in den ³¹P{¹H}-NMR-Spektren der untersuchten Bromphosphorane sind in Tabelle 14 zusammengefaßt. Die gegenüber den Chloranalogen niedrigeren chemischen Verschiebungen können auf die im Vergleich zu Chlor stärkere Abschirmung des Phosphors durch Brom zurückgeführt werden.

	<u>12a</u>	<u>9a</u>	<u>9c</u>	<u>21</u>
R'	CH ₃	CH ₃	4-CH ₃ OC ₆ H ₄	
δ _{31P}	57.4	55.6 *	38.9 48.9 *	0.7 1.0 *

Tab. 14 δ_{31P} (ppm) von [RR'PBr₂][Br₃] 12a, RR'PBr₃ 9a, 9c und RPBr₄ 21 (R = 4-CH₃OC₆H₄)
(jeweils gesättigte Lösung in CH₂Cl₂,
* mit HBr gesättigte Lösung)

In mit Bromwasserstoff gesättigtem Methylenchlorid liegen die Tribromphosphorane 9a und 9c somit höchstwahrscheinlich vollständig dissoziiert vor. Der für 9c in HBr-freiem Methylenchlorid ermittelte niedrigere δ_{31P} - Wert kann, wie bereits bei den Trichlorphosphoranen 3d-f, auf ein Dissoziationsgleichgewicht gemäß Gl. 29



zurückgeführt werden. Dies wird außerdem durch das bereits erwähnte Löslichkeitsverhalten dieser Verbindungen (gute Löslichkeit in mit HBr gesättigten polaren Lösungsmitteln) bestätigt.

Der für das Tetrabromphosphoran 21 gefundene $\delta_{^{31}\text{P}}$ - Wert von 0.7 ppm ist wesentlich höher als der entsprechende Wert für das Tetrachlorphosphoran 8 (-48.2 ppm). Eine kovalente Struktur erscheint daher für 21 nicht wahrscheinlich. Möglicherweise liegt das Tetrabromphosphoran sogar fast vollständig dissoziiert vor, da auch in HBr-gesättigter Lösung keine wesentliche Änderung der chemischen Verschiebung des Phosphors beobachtet wird.

Leitfähigkeitsmessungen

Die molaren Leitfähigkeiten der Bromverbindungen sind in Tabelle 15 aufgeführt. Sie liegen im Bereich starker binärer Elektrolyte und bestätigen somit die Ergebnisse der $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR - Untersuchungen.

	<u>12a</u>	<u>9a</u>	<u>9c</u>	<u>21</u>
R'	CH ₃	CH ₃	4-CH ₃ OC ₆ H ₄	
Konz. mol/l	0.01	0.005	0.005	0.0025
molare Leit- fähigkeit $\Omega^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^2$	127	96	85	60

Tab. 15 Molare Leitfähigkeiten von $[\text{RR}'\text{PBr}_2][\text{Br}_3]$ 12a,
 $\text{RR}'\text{PBr}_3$ 9a, 9c und RPBr_4 21 (CH_3CN , 25°C)
(R = 4-CH₃OC₆H₄)

Infrarotspektroskopie

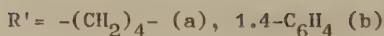
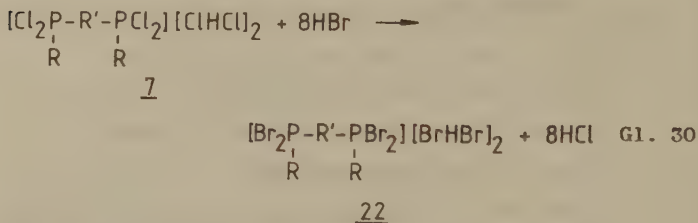
In den Infrarotspektren der untersuchten Verbindungen können wegen der Überlagerung mit anderen Absorptionsbanden auch bei einem Vergleich mit den Spektren der entsprechenden Chlorverbindungen keine P - Br - Valenzschwingungen (Erwartungsbereich: 320 - 495 cm^{-1} (34)) zugeordnet werden.

Es kann somit abschließend festgestellt werden, daß der bei den analogen Chlorverbindungen beobachtete Einfluß der 4-Methoxyphenylgruppe, der dort zu stabilen, kristallinen Phosphonium-hydrogendichloriden führte, im Falle der entsprechenden Bromverbindungen nicht ausreicht, um auch die Bildung kristalliner Phosphonium-hydrogendibromide zu ermöglichen.

Die für das Phosphonium-tribromid 12a gefundene ionische Struktur wurde bereits in früheren Arbeiten für entsprechende ethyl- und propylsubstituierte Bromverbindungen nachgewiesen⁽⁷¹⁾ und ist somit im Falle von 12a nicht auf den 4-Methoxyphenylsubstituenten zurückzuführen.

8.2 Bifunktionelle Phosphonium-hydrogendi-
bromide $[\text{Br}_2\text{P}(\text{R})\text{R}'\text{P}(\text{R})\text{Br}_2][\text{BrHBr}]_2$

Überträgt man die zuvor beschriebene Halogenaus-
tauschreaktion auf die bifunktionellen Phospho-
nium-hydrogendichloride 7a und 7b, so erhält man
nach Gl. 30



in diesem Falle in glatter Austauschreaktion die
Phosphonium-hydrogendibromide 22a und 22b.

Während die farblosen, bei 195 - 197°C schmelzenden
Kristalle von 22a durch Umsetzung des Phosphonium-
hydrogendichlorids 7a in Chloroform erhalten werden,
kann 22b nur durch Aufkondensieren von Bromwasser-

stoffgas auf festes Hydrogendichlorid 7b in Form von blaßgelben, bei 224 - 225°C schmelzenden Kristallen dargestellt werden.

Die Löslichkeit dieser bifunktionellen Phosphoniumhydrogendibromide in polaren Lösungsmitteln ist nur sehr gering und wird auch bei Sättigung dieser Lösungsmittel mit Bromwasserstoff nur geringfügig erhöht.

Aus diesem Grund konnten an 22a und 22b auch keine Leitfähigkeitsmessungen durchgeführt werden.

Der in mit Bromwasserstoff gesättigtem Methylenchlorid ermittelte $\delta_{31\text{P}}$ - Wert von 70.7 ppm für das Phosphoniumhydrogendibromid 22a läßt jedoch auf vollständige Dissoziation dieser Verbindung in Lösung schließen.

Im Infrarotspektrum des tetramethylenverbrückten Hydrogendibromids 22a können bei 730 und 900 cm^{-1} charakteristische, stark verbreiterte Absorptionsbanden des Hydrogendibromidanions beobachtet werden⁽⁷²⁾ (Abb. 10). Im Spektrum der 1.4-phenylen-

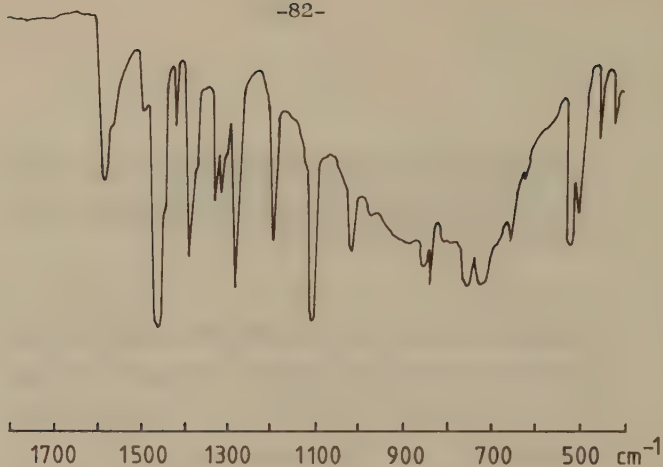


Abb. 10: IR-Spektrum von 1,4-Tetramethylen-bis-(4-methoxyphenyldichlorphosphonium)-di-hydrogendibromid 22a

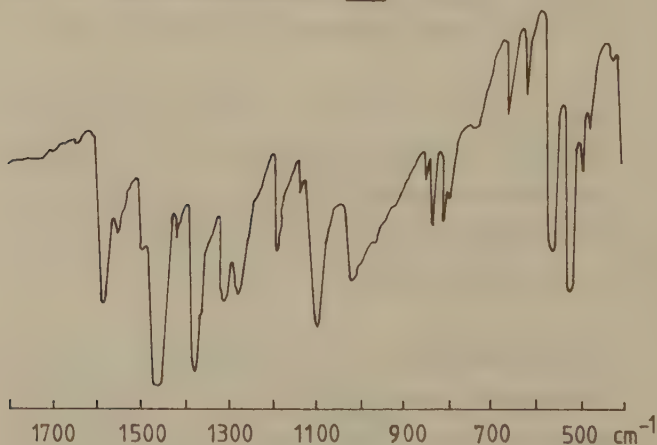
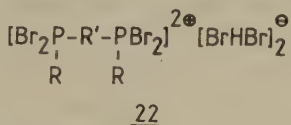


Abb. 11: IR-Spektrum von 1,4-Phenylen-bis(4-methoxyphenyldichlorphosphonium)-di-hydrogendibromid 22b

verbrückten Verbindung 22b kann lediglich bei ca. 1000 cm^{-1} eine breite Bande ausgemacht werden (Abb. 11). Diese unterschiedlichen Absorptionen des $[\text{Br-H-Br}]^-$ - Ions wurden von EVANS und LO bereits bei Tetraalkylammonium-hydrogendibromiden beobachtet und in Analogie zu den entsprechenden Tetraalkylammonium-hydrogendichloriden auf unterschiedliche Symmetrie der Hydrogendibromidanionen zurückgeführt (72) (vgl. Kap. 4.1).

Auch für 22a und 22b ist demnach auf Grund der Ergebnisse der zuvor beschriebenen Untersuchungen eine ionogene Struktur gemäß



$\text{R} = 4\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4$

$\text{R}' = \text{-(CH}_2\text{)}_4\text{- (a), 1,4-C}_6\text{H}_4\text{ (b)}$

anzunehmen, und zwar sowohl für die Lösungen als auch für die festen Substanzen.

In diesem Falle dürfte neben dem 4-Methoxyphenyl-substituenten auch die Kationengröße beträchtlich zur Stabilisierung der Hydrogendibromidanionen beitragen.

Die Strukturanalysen wurden im Institut von Herrn Prof. Dr. D. Mootz durch Herrn Dipl. Chem. H.G. Wussow und Herrn ,cand. chem. W. Poll vorgenommen. Ihnen sei an dieser Stelle herzlich für Ihr Entgegenkommen gedankt.

Herrn Prof. Dr. G. Hägele und Herrn Dr. W. Peters möchte ich für Aufnahme und Diskussion der Kernresonanzspektren danken.

Die FD-Massenspektren dieser Arbeit wurden von Herrn H. Karras aufgenommen, bei dem ich mich insbesondere für die Unterstützung bei der Entwicklung der Probenvorbereitungstechnik bedanke.

9. Experimenteller Teil

9.1 Allgemeine Arbeitsbedingungen

Probenvorbereitungen

Alle Probenvorbereitungen wurden in einer Glove-Box MB 2000 mit Gasreinigungsanlage der Fa.

M. Braun, München, unter Argonatmosphäre durchgeführt.

Schmelzpunkte

Die angegebenen Schmelzpunkte sind nicht korrigiert und wurden im abgeschmolzenen Röhrchen mit einem Schmelzpunktbestimmungsapparat (nach Dr. Tottoli) der Fa. Büchi, Flawil, Schweiz unter Verwendung eines geeichten Thermometersatzes bestimmt.

Für Schmelzpunkte oberhalb 250°C wurde ein Metallblock-Schmelzpunktbestimmungsapparat der Fa. Gallenkamp, England, verwendet.

Hydrolyseäquivalent

Die Substanzen werden in Glastiegel eingewogen und mit Hilfe einer Normag - Dosierscheibe in einen Schliffenmeyerkolben mit 20 ml 0.1 n NaOH gebracht. Die überschüssige NaOH wird mit 0.1 n H_2SO_4 potentiometrisch unter Verwendung einer Glaselektrode mit einem Potentiographen E 536 der Fa. Metrohm, Herisau, Schweiz, titriert.

Halogenidbestimmung

In der gleichen Lösung, in der das Hydrolyseäquivalent bestimmt wurde, wird mit 0.1 n AgNO_3 potentiometrisch der Halogenidgehalt ermittelt.

Bestimmung des elementaren Brom in $\text{RR}'\text{PBr}_3 \cdot \text{Br}_2$

Die Verbindung wird in einer Lösung von Tetraethylammoniumjodid in abs. Methylenchlorid gelöst und das freigesetzte Jod nach Zugabe von Methanol mit 0.1 n $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ titriert.

Phosphorbestimmung

Die Substanzen werden in der Parrbombe mit

Natriumperoxid aufgeschlossen. Phosphor wird als Ammoniummolybdatophosphat abgetrennt, in verdünntem Ammoniak gelöst, als Magnesiumammoniumphosphat gefällt und als Magnesiumpyrophosphat zur Auswaage gebracht.

Nickelbestimmung

Die Komplexe werden in konzentriertem Ammoniak gelöst und nach dem Verdünnen gemäß der in loc. cit. 73 angegebenen Vorschrift mit 0.1 n Titriplex(III) - Lösung titriert.

Leitfähigkeitsmessungen

Die Leitfähigkeitsmessungen wurden in der Glove-Box in Schliffkolben unter Verwendung eines Konduktometers E 518 der Fa. Metrohm, Herisau, Schweiz, bei 25°C durchgeführt. Die Zellkonstante der verwendeten Leitfähigkeitsmeßzelle wurde mit NaCl - Lösungen zu 0.595 cm^{-1} ermittelt. Die Eigenleitfähigkeit des verwendeten Acetonitrils betrug unter diesen Bedingungen $5.4 \cdot 10^{-7} \text{ } \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$.

Infrarotspektren

Die Infrarotspektren wurden mit einem IR - Spektrometer Modell 283 der Fa. Perkin - Elmer, Bodensee- werke, aufgenommen. Die Festsubstanzen wurden in kapillarer Schichtdicke als Nujolverreibungen vermessen. Die Absorptionsbanden des Nujols bei 2900, 1460 und 1380 cm^{-1} werden in den aufgeführten Spektren nicht aufgelistet.

Die Bandenlagen werden durch die Angabe der zugehörigen Wellenzahl $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) charakterisiert.

Zur angenäherten Angabe relativer Intensitäten werden folgende Symbole verwendet:

s: stark, m: mittel, w: schwach, sh: Schulter, b: breit, sb: sehr breit.

Valenzschwingungen sind mit ν , Deformations- schwingungen mit δ gekennzeichnet.

NMR - Spektren

Die ^1H -NMR - Spektren wurden mit einem 60 MHz - Spektrometer der Fa. Hitachi Perkin-Elmer, Modell R-24B in 5 mm - Röhrchen aufgenommen. Als inter- ner Standard diente Tetramethylsilan.

Die $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR Spektren wurden mit einem Multikernresonanzspektrometer HX-90 R der Fa. Bruker Physik, Karlsruhe, mit Hilfe der Fourier-Transform-Technik gemessen. Standardbezugssubstanz für ^{31}P - Resonanzen war 85 % H_3PO_4 , der die chemische Verschiebung Null zugeordnet wurde.

Die chemischen Verschiebungen δ_{H} und δ_{P} sind für zunehmende Resonanzfrequenzen positiv definiert. Zur Charakterisierung der Signalstruktur werden folgende Symbole verwendet:

s: Singulett, dc: Dublett (zentriert), mc: Multiplett (zentriert).

Massenspektren

Die Massenspektren wurden mit einem doppelfokussierenden Massenspektrometer der Fa. Varian MAT, Bremen, Modell 311 A in FD - Technik aufgenommen.

Als Emitter wurde ein aktivierter $10\text{ }\mu\text{m}$ Wolframdraht verwendet. Es wurde nach der Emitter - Dipping-Technik in der Glove Box gearbeitet und die Probe zum Schutz gegen Hydrolyse mit abs. n-Oktadecan überschichtet.

Elektronenspektren

Die UV/VIS - Spektren wurden mit einem selbst-registrierenden Spektralphotometer DMR 21 der Fa. C. Zeiss, Oberkochen, unter Verwendung abgeglichen-er Quarz - Suprasil - Küvettenpaare (1 cm Schicht-dicke) mit abgedichteten Stopfen aufgenommen.

Magnetische Messungen

Die magnetischen Messungen erfolgten nach der in der Dissertation von H. HERTEL ⁽⁷⁴⁾ ausführlich beschriebenen Methode von Gouy.

Die Pascal'schen Konstanten zur diamagnetischen Korrektur wurden loc. cit. 75 entnommen.

Gemessen wurde mit einem Magneten B-E 10 der Fa. Bruker Physik, Karlsruhe, in Kombination mit einer elektronischen Mikrowaage 4107 der Fa. Sartorius, Göttingen. Bei den Messungen wurde der Magnet mit 10, 15 und 20 A erregt.

Es bedeuten:

χ'_M : Nach Pascal um den Diamagnetismus korrigierte Molsuszeptibilität in $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$

μ_{eff} : effektives magnetisches Moment in Bohr-
schen Magnetonen ($\mu_{\text{eff}} = 2.838 (X'_M \cdot T)^{1/2}$)

Trocknung der Gase und Lösungsmittel

Die Inertgase Stickstoff und Argon wurden in einer Gasreinigungsanlage der Fa. Normag über Kaliumhydroxid, Silikagel, Di-Phosphorpentoxid und Magnesiumperchlorat getrocknet.

Chlor, Chlorwasserstoff und Bromwasserstoff wurden über Di-Phosphorpentoxid getrocknet.

Die Lösungsmittel wurden unmittelbar vor Gebrauch nach Standardvorschriften wasserfrei gemacht.

9.2 Darstellung der Phosphonium-hydrogen-
dichloride, Chlorphosphorane und Phos-
phorankomplexe

9.2.1 Ausgangsverbindungen

Die in dieser Arbeit verwendeten Dithiophosphin-
säuren 4a-c, deren Ammoniumsalze und Nickel(II)-
komplexe wurden in Anlehnung an eine von W. KUCHEN
und K. DIEMERT angegebene Vorschrift dargestellt⁽¹²⁾.

Zur Darstellung der Trimethylsilylester wurde nach
einer Vorschrift von W. KUCHEN und H. STEINBERGER
gearbeitet^(58, 70).

Die übrigen Ausgangsverbindungen wurden nach be-
kannten Literaturvorschriften synthetisiert.

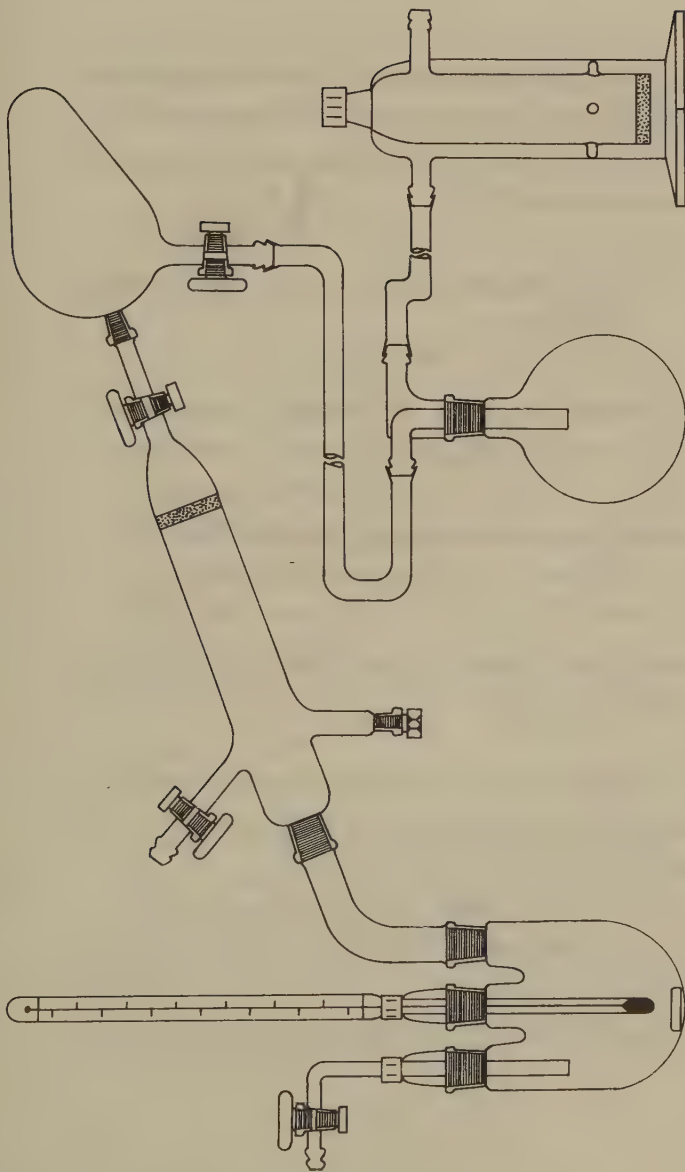


Abb. 12: Zur Synthese der Phosphorane verwendete Schlenckrohrapparatur

Ölig anfallende Produkte werden nach kurzer Trocknung im Vakuum in Chloroform oder Methylenchlorid gelöst, filtriert und mit einem geeigneten Lösungsmittel wieder gefällt.

B Darstellung aus Ammoniumsalzen oder Trimethyl-
silylestern 14

Man verfährt wie unter A angegeben, leitet jedoch unmittelbar nach Beendigung der Chlorierung während ca. 10 - 15 Min. trockenen Chlorwasserstoff in das Reaktionsgemisch ein. Die anschließende Reinigung der Rohprodukte erfolgt wie bei A.

Methyl-4-methoxyphenyldichlorphosphonium-hydro-
gendichlorid 5a

a) Nach A: Aus 20 g (92 mmol) Dithiophosphinsäure 4a in 150 ml Tetrachlorkohlenstoff.

Ausb.: 24.8 g (92 %)

Reinigung: Rohprodukt in wenig Chloroform lösen, unter Rühren und Eiskühlung mit Tetrachlorkohlenstoff fällen.

Farblose Nadeln, extrem hydrolyseempfindlich.

Schmp.: 79 - 80°C, sehr gut löslich in Chloroform, Methylenchlorid, Acetonitril, schwerlöslich in Tetrachlorkohlenstoff, Benzol und Ligroin.

$C_8H_{11}OPCl_4$ (295.9) Ber.: Cl: 47.9 P: 10.46
 Gef.: Cl: 47.8 P: 10.57
 48.3 10.65

Hydrolyseäquivalent: 299.9, 297.4

1H -NMR (ges. $CDCl_3$) : $\delta_H = 12.4$ ppm ($H_{Cl-H-Cl}$, s),
 8.4 ppm (H_{ortho} , mc), 7.3 ppm
 (H_{meta} , mc), 4.0 ppm (H_{OCH_3} ,
 s), 3.9 ppm (H_{PCH_3} , dc)

$^{31}P\{^1H\}$ -NMR (ges. $CDCl_3$) : $\delta_{^{31}P} = 104$ ppm

Leitfähigkeit: $\Lambda_c = 132 \Omega^{-1} \cdot mol^{-1} \cdot cm^2$
 (0.01 mol/l, CH_3CN , 25°C)

MS (FD, 6 kV, 15 mA) : m/e = 223 $RR'PCl_2^+$

IR (Nujol) 1600 s vb, 1591 s, 1560 m, 1505 m,
 1423 s, 1407 w, 1321 m, 1314 s, 1297 w, 1282 s,
 1250 w, 1200 m, 1185 m, 1150 s b, 1116 s, 1011 s,
 1005 s, 967 w, 951 w, 927 sh, 918 s, 835 s, 820 m,
 808 m, 795 s, 740 w, 680 w, 655 m, 625 m, 591 s,
 534 s, 519 s, 481 w, 378 s

b) Nach B: Aus 30 g (130 mmol) Ammoniumsalz 14a in 200 ml Tetrachlorkohlenstoff.

Das Gemisch aus 5a und NH_4Cl wird in Chloroform suspendiert und das Ammoniumchlorid durch Zentrifugieren abgetrennt. 5a wird mit Tetrachlorkohlenstoff gefällt. Ausb.: 24.6 g (64 %)

Phenyl-4-methoxyphenyldichlorphosphonium-hydrogendifchlorid 5b

a) Nach A: Aus 3 g (10 mmol) Dithiophosphinsäure 4b in 50 ml Tetrachlorkohlenstoff, gelbes Öl. Nach Lösen in Chloroform, Füllen mit Trimethylchlorsilan, Dekantieren und Abziehen des Lösungsmittels im Vakuum, farblose Kristalle.

Ausb.: 2.5 g (65 %)

Schmp.: $75 - 79^\circ\text{C}$, extrem hydrolyseempfindlich.

Löslich in Chloroform, Methylenchlorid, Acetonitril, schwerlöslich in Tetrachlorkohlenstoff, Benzol, Ligroin, Trimethylchlorsilan.

$\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{O}\text{PCl}_4$ (358.0) Ber.: Cl: 39.61 P: 8.65

Gef.: Cl: 39.17 P: 8.69

38.93 8.73

Hydrolyseäquivalent: 362.7, 364.2

$^1\text{H-NMR}$ (ges. CDCl_3) : $\delta_{\text{H}} = 13.3 \text{ ppm}$ ($\text{H}_{\text{Cl-H-Cl}}$, s),
 8.15 ppm, 7.8 ppm, 7.2 ppm,
 ($\text{H}_{\text{arom.}}$, mc), 3.9 ppm (H_{OCH_3} , s)

$^{31}\text{P} \{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (ges. CDCl_3) : $\delta_{^{31}\text{P}} = 90.2 \text{ ppm}$

Leitfähigkeit: $\Lambda_{\text{c}} = 123 \Omega^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^2$
 (0.01 mol/l, CH_3CN , 25°C)

MS (FD, 6 kV, 0 mA) : $m/e = 285$ $\text{RR}'\text{PCl}_2^+$

IR (Nujol) 1591 s, 1583 sh, 1562 m, 1500 m,
 1421 m, 1342 m, 1324 m, 1313 s, 1279 s, 1235 w,
 1200 w, 1190 m, 1171 m, 1103 s, 1035 w, 1011 s,
 999 m, 850 s, 843 sh, 815 m, 806 m, 754 m, 728 s,
 681 m, 668 m, 675 sh, 669 s, 603 s, 600 sh, 557 s,
 523 s, 506 s, 470 m, 421 s, 600 - 1200 m sb

b) Nach B: Aus 14.9 g (42 mmol) Trimethylsilyl-
 ester 14b in 150 ml Tetrachlorkohlenstoff, gelbes
 Öl. Nach Lösen in Chloroform, Fällen mit Trime-
 thylchlorsilan, Dekantieren und Abziehen des Lö-
 sungsmittels im Vakuum, farblose Kristalle.

Ausb.: 12.5 g (92 %)

Di-4-methoxyphenyldichlorphosphonium-hydrogendi-
chlorid 5c

a) Nach A: Aus 2.2 g (7 mmol) Dithiophosphin-
säure 4c in 50 ml Tetrachlorkohlenstoff, gelbes
Öl. Nach Lösen in Chloroform und Fällen mit Tri-
methylchlorsilan unter Rühren und Kühlung im Eis-
bad, farblose Nadeln.

Ausb.: 1.5 g (55 %)

Schmp.: 75 - 79°C, extrem hydrolyseempfindlich.

Löslich in Chloroform, Methylenchlorid, Aceto-
nitril, schwerlöslich in Tetrachlorkohlenstoff,
Benzol, Ligroin und Trimethylchlorsilan.

$C_{14}H_{15}O_2PCl_4$ (388.1) Ber.: Cl: 36.54 P: 7.98

Gef.: Cl: 36.56 P: 7.82

36.55 8.03

Hydrolyseäquivalent: 387.8, 385.0

1H -NMR (ges. $CDCl_3$) : δ_H = 12.85 ppm ($H_{Cl-H-Cl}$, s),
8.1 ppm (H_{ortho} , mc), 7.4 ppm
(H_{meta} , mc), 4.0 ppm (H_{OCH_3} , s)

$^{31}P\{^1H\}$ -NMR (ges. $CDCl_3$) : $\delta_{^{31}P}$ = 88.8 ppm

Leitfähigkeit: $\Lambda_c = 125 \Omega^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^2$
(0.01 mol/l, CH_3CN , 25°C)

MS (FD, 6 kV, 20 mA) : m/e = 315 $\text{RR}'\text{PCl}_2^+$

IR (Nujol) 1590 s, 1561 s, 1496 s, 1417 s, 1340 w,
1320 sh, 1309 s, 1275 s, 1231 sh, 1199 m, 1185 m,
1110 s, 1105 sh, 1015 sh, 1009 s, 936 w, 852 s,
801 s, 735 s b, 676 m, 658 s, 631 s, 600 s, 550 s,
520 s, 507 s, 420 s, 600 - 1200 m sb

b) Nach B: Aus 7 g (18 mmol) Trimethylsilylester
14c in 100 ml Tetrachlorkohlenstoff, gelbes Öl.

Nach Lösen in Chloroform und Fällern mit Trimethyl-
chlorsilan unter Rühren und Kühlung im Eisbad,
farblose Nadeln.

Ausb.: 6.3 g (98 %)

9.2.3 Darstellung der Diorganotrichlorphosphorane

Allgemeine Arbeitsvorschrift

C Darstellung aus Diorganodichlorphosphonium- hydrogendichloriden 5

Durch eine siedende Lösung des Diorganodichlorphosphonium-hydrogendichloris 5 in abs. Chloroform leitet man unter kräftigem Rühren während ca. 30 Min. trockenes Argon oder Stickstoff.

Nach dem Abkühlen der Lösung fällt man das Trichlorphosphoran 3 mit einem geeigneten Fällungsmittel, filtriert, wäscht mit dem Fällungsmittel und trocknet die Substanz im Vakuum.

Methyl-4-methoxyphenyltrichlorphosphoran 3a

Nach C: Aus 5 g (17 mmol) Phosphonium-hydrogendichlorid 5a in 50 ml Chloroform, farblose Nadeln.

Ausb.: 4.2 g (96 %)

Schmp.: 143 - 146°C (Zers.)

Löslichkeitsverhalten wie bei 5a, jedoch weniger gut löslich als dieses, hydrolyseempfindlich.

$C_8H_{10}OPCl_3$ (259.5) Ber.: Cl: 40.99 P: 11.94
 Gef.: Cl: 40.97 P: 11.56
 40.82 11.36

Hydrolyseäquivalent: 259.2, 256.5

1H -NMR (ges. $CDCl_3$) : δ_H = 8.6 ppm (H_{ortho} , mc),
 7.25 ppm (H_{meta} , mc), 4.25
 ppm (H_{PCH_3} , dc), 4.0 ppm
 (H_{OCH_3} , s)

$^{31}P\{^1H\}$ -NMR (ges. $CDCl_3$) : $\delta_{^{31}P}$ = 102.8 ppm

Leitfähigkeit: Λ_c = $101 \Omega^{-1} \cdot mol^{-1} \cdot cm^2$
 (0.01 mol/l, CH_3CN , 25°C)

MS (FD, 6 kV, 15 mA) : m/e = 223 $RR'PCl_2^+$

IR (Nujol) 1600 s, 1570 s, 1505 m, 1416 s, 1407 sh,
 1327 s, 1310 s, 1294 sh, 1273 s, 1191 s, 1139 m,
 1119 s, 1016 s, 932 s, 911 s, 852 s, 812 s, 805 m,
 785 s, 711 w, 656 m, 629 s, 591 s, 531 s, 520 s,
 479 w, 380 s

Phenyl-4-methoxyphenyltrichlorphosphoran 3b

Nach C: Aus 3 g (8 mmol) Phosphonium-hydrogendi-

chlorid 5b in 50 ml Chloroform nach dem Fällern mit Ligroin/Tetrachlorkohlenstoff (1:1), Dekantieren und Abziehen des Lösungsmittels im Vakuum, farblose Kristalle.

Ausb.: 2.6 g (96 %)

Schmp.: 105 - 109°C, hydrolyseempfindlich.

Gleiches Löslichkeitsverhalten wie 5b, jedoch weniger gut löslich als dieses.

$C_{13}H_{12}OPCl_3$ (321.6) Ber.: Cl: 33.08 P: 9.63

Gef.: Cl: 33.60 P: 9.50

33.53 9.55

Hydrolyseäquivalent: 317.4, 319.2

1H -NMR (ges. $CDCl_3$) : $\delta_H = 8.13$ ppm, 7.8 ppm,
7.24 ppm ($H_{arom.}$, mc), 3.95
ppm (H_{OCH_3} , s)

$^{31}P\{^1H\}$ -NMR (ges. $CDCl_3$) : $\delta_{^{31}P} = 87.7$ ppm

Leitfähigkeit: $\Lambda_c = 111 \Omega^{-1} \cdot mol^{-1} \cdot cm^2$
(0.01 mol/l, CH_3CN , 25°C)

IR (Nujol) 1600 sh, 1591 s, 1569 m, 1499 s, 1409 m,
1321 m, 1308 s, 1301 s, 1280 s, 1296 s, 1180 s,
1121 sh, 1104 s, 1092 sh, 1021 s, 1012 sh, 999 m,
850 m, 822 s, 803 m, 755 s, 720 s, 684 s, 668 m,
651 s, 623 m, 618 s, 602 s, 551 s, 527 s, 508 sh,

501 s, 490 s, 449 s, 422 m, 375 s

Di-4-methoxyphenyltrichlorphosporan 3c

Nach C: Aus 4 g (10 mmol) Phosponium-hydrogendichlorid 5c in 50 ml Chloroform, nach dem Fällen mit Trimethylchlorsilan unter Rühren und Eiskühlung, farblose Kristalle, hydrolyseempfindlich.

Ausb.: 3.5 g (97 %)

Schmp.: 154 - 156°C (Zers.)

Gleiches Löslichkeitsverhalten wie 5c, jedoch weniger gut löslich als dieses.

$C_{14}H_{14}O_2PCl_3$ (351.6) Ber.: Cl: 30.25 P: 8.81

Gef.: Cl: 29.92 P: 8.69

30.50 8.78

Hydrolyseäquivalent: 353.8, 349.3

1H -NMR (ges. $CDCl_3$) : δ_H = 8.03 ppm (H_{ortho} , mc),

7.34 ppm (H_{meta} , mc), 4.0

ppm (H_{OCH_3} , s)

^{31}P $\{^1H\}$ -NMR (ges. $CDCl_3$) : $\delta_{^{31}P}$ = 87.7 ppm

Leitfähigkeit: Λ_c = $105 \Omega^{-1} \cdot mol^{-1} \cdot cm^2$

(0.01 mol/l, CH_3CN , 25°C)

IR (Nujol) 1593 s, 1571 s, 1497 s, 1415 s, 1330 s,
1304 s, 1273 s, 1231 sh, 1183 s, 1103 s, 1095 sh,
1002 s, 938 w, 862 s, 855 sh, 807 s, 740 w, 719 m,
676 m, 658 m, 641 s, 621 sh, 605 s, 545 s, 523 s,
499 m, 451 w, 423 s, 373 m

Dimethyltrichlorphosphoran 3d

a) Nach A: Aus 10 g (80 mmol) Dithiophosphin-
säure 4d in 150 ml Tetrachlorkohlenstoff.

Ausb.: (Rohprodukt) 13 g (98 %)

Zur Reinigung kristallisiert man aus Acetonitril
um, farblose Nadeln, sehr hydrolyseempfindlich.

Ausb.: 11.5 g (87 %)

Schmp.: 204 - 206°C (Zers.) (Lit.: 183°C (27))

Mäßig löslich in Methylenchlorid und Acetonitril,
schwerlöslich in Chloroform, Ligroin, Benzol und
Tetrachlorkohlenstoff.

$C_2H_6PCl_3$ (167.4)

Ber.: Cl: 63.53

Gef.: Cl: 63.39

63.38

Hydrolyseäquivalent: 164.14, 164.9

1H -NMR (ges. CH_2Cl_2) : $\delta_H = 3.37$ ppm (H_{CH_3} , dc)

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (ges. CH_2Cl_2) : $\delta_{^{31}\text{P}} = 27.4$ ppm

Leitfähigkeit: $\Lambda_c = 105 \Omega^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^2$
(0.005 mol/l, CH_3CN , 25°C)

Das Infrarotspektrum ist mit dem in loc. cit. 27 angegebenen identisch.

b) Nach A: Aus 20 g (107 mmol) Tetramethyldi-phosphandisulfid 11a in 150 ml Tetrachlorkohlenstoff, nach dem Umkristallisieren aus Acetonitril.
Ausb.: 29.5 g (82 %)

Methyl-phenyltrichlorphosphoran 3e

Nach A: Aus 5 g (26 mmol) Dithiophosphinsäure 4e in 100 ml Tetrachlorkohlenstoff, farblose Kristalle.
Ausb.: 5.7 g (94 %)

Zur Reinigung in Methylenchlorid lösen und mit Tetrachlorkohlenstoff fällen.

Löslich in Chloroform, Methylenchlorid und Acetonitril, schwerlöslich in Tetrachlorkohlenstoff, Benzol und Ligroin.

$C_7H_8PCl_3$ (229.5) Ber.: Cl: 46.35 P: 13.50
 Gef.: Cl: 45.75 P: 13.71
 46.00 13.65

Hydrolyseäquivalent: 226.1, 231.7

1H -NMR (ges. $CDCl_3$) : $\delta_H = 8.3$ ppm, 7.95 ppm,
 7.65 ppm ($H_{arom.}$, mc), 3.88
 ppm (H_{PCH_3} , dc)

^{31}P $\{^{1H}\}$ -NMR (ges. $CDCl_3$) : $\delta_{^{31}P} = 53.2$ ppm
 (ges. $CDCl_3 + HCl$) : $\delta_{^{31}P} = 106.8$ ppm

Leitfähigkeit: $\Lambda_c = 73 \Omega^{-1} \cdot mol^{-1} \cdot cm^2$
 (0.01 mol/l, CH_3CN , 25°C)

IR (Nujol) 2215 w, 1735 w, 1583 m, 1408 w, 1324 m,
 1315 w, 1238 w, 1254 w, 1198 w, 1193 w, 1171 m,
 1120 s, 1100 s, 1030 w, 998 m, 975 w, 932 s, 918 s,
 798 s, 750 s, 711 s, 674 s, 578 s, 535 s, 465 m,
 391 s

b) Nach A: Aus 6.8 g (22 mmol) 1.2-Dimethyl-
 1.2-diphenyldiphosphandisulfid 11b in 150 ml
 Tetrachlorkohlenstoff.
 Ausb.: 9.3 g (93 %)

Diphenyltrichlorphosphoran 3f

Nach A: Aus 24 g (96 mmol) Dithiophosphinsäure 4f in 150 ml Tetrachlorkohlenstoff, nach Umkristallisieren aus Benzol, farblose Kristalle.

Ausb.: 26 g (93 %)

Schmp.: 199 - 201°C (Zers.) (Lit.: 194 - 200°C Z.)⁽⁸⁾

Löslich in Chloroform, Methylenchlorid und Acetonitril, mäßig löslich in Benzol, Ligroin und Tetrachlorkohlenstoff, sehr hydrolyseempfindlich.

$C_{12}H_{10}PCl_3$ (291.6) Ber.: Cl: 36.48

Gef.: Cl: 36.74

36.30

Hydrolyseäquivalent: 298.0, 291.2

1H -NMR (ges. CH_2Cl_2) : δ_H = 8.25 ppm, 7.9 ppm
7.6 ppm ($H_{arom.}$, mc)

$^{31}P\{^1H\}$ -NMR ($CDCl_3$, variable Temperatur) :

$\delta_{^{31}P}$ = 55.2 ppm (30°C), 74.5 ppm (10°C),
83.7 ppm (-10°C), 89.9 ppm (-50°C)

Leitfähigkeit: $\Lambda_c = 97 \Omega^{-1} \cdot mol^{-1} \cdot cm^2$
(0.01 mol/l, CH_3CN , 25°C)

MS (FD, 6kV, 15 mA) : $m/e \approx 255$ $R_2PCl_2^+$

IR (Nujol) 1962 w, 1880 w, 1745 w, 1581 m,
1336 m, 1310 m, 1189 m, 1161 m, 1102 s, 1090 s,
1066 m, 1025 w, 996 m, 921 w, 912 w, 830 w, 830 w,
746 s, 728 m, 696 s, 681 s, 613 m, 565 s, 520 w,
493 sh, 485 s, 444 w

9.2.4 Darstellung der Diorganodichlorphospho-
nium-komplexe 15 und 17

Methyl-4-methoxyphenyldichlorphosphonium-hexa-
chlorophosphat 15a

Zu einer eisgekühlten Lösung von 2 g (7 mmol)
Phosphonium-hydrogendichlorid 5a in 25 ml Chloro-
form tropft man langsam eine ebenfalls eisgekühl-
te Lösung von 1.25 g (7 mmol) Phosphorpentachlorid
in 25 ml Chloroform.

Ausb.: 3.1 g (95 %) , farblose Kristalle .

Schmp.: 123 - 125°C (Zers.)

Gut löslich in Methylenchlorid und Acetonitril,
schwerlöslich in Chloroform, Benzol, Ligroin und
Tetrachlorkohlenstoff, sehr hydrolyseempfindlich.

$C_8H_{10}OP_2Cl_8$ (467.7) Ber.: Cl: 60.63 P: 13.24

Gef.: Cl: 60.23 P: 13.01

59.95 13.15

Hydrolyseäquivalent: 471.8, 466.0

1H -NMR (ges. CH_2Cl_2) : $\delta_H = 8.1$ ppm (H_{ortho} , mc),
7.27 ppm (H_{meta} , mc), 3.96
ppm (H_{OCH_3} , s), 3.51 ppm
(H_{PCH_3} , dc)

$^{31}P\{^1H\}$ -NMR (ges. CH_2Cl_2) : $\delta_{^{31}P} = 102.9$ ppm
($P_{RR'PCl_2}^+$), -295.8 ppm ($P_{PCl_6}^-$)

Leitfähigkeit: $\Lambda_c = 118 \Omega^{-1} \cdot mol^{-1} \cdot cm^2$
(0.01 mol/l, CH_3CN , 25°C)

IR (Nujol) 1585 s, 1559 s, 1500 s, 1418 s, 1338 w,
1310 s, 1299 s, 1278 s, 1189 s, 1150 w, 1110 s,
1017 s, 1000 m, 969 w, 900 s, 890 s, 835 s, 815 s,
803 m, 781 s, 730 w, 711 w, 652 s, 635 m, 621 m,
586 s, 530 s, 519 s, 489 m, 430 s b, 372 m, 350 s

Bis-(methyl-4-methoxyphenyldichlorphosphonium)-
tetrachloronickelat (II) 17a

Nach A: Aus 1.7 g (3.4 mmol) Nickel(II)-kom-

plex 16a in 100 ml Tetrachlorkohlenstoff. Bei der Reaktion muß auf absoluten Ausschluß von Chlorwasserstoff geachtet werden.

Ausb.: 1.8 g (81 %), blaue Kristalle.

Schmp.: 95 - 96°C

Löslich in Methylenchlorid, Chloroform und Acetonitril, schwerlöslich in Benzol, Ligroin, und Tetrachlorkohlenstoff.

Extrem empfindlich gegen Feuchtigkeit und Chlorwasserstoff.

$C_{16}H_{20}O_2P_2Cl_8Ni$ (648.6) Ber.: Cl:43.73 P:9.55 Ni:9.05

Gef.: Cl:43.10 P:9.31 Ni:8.99

43.24 9.42 8.97

Hydrolyseäquivalent: 653.4, 656.1

$$\chi'_M = 5308 \cdot 10^{-6} \cdot \text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\text{Korrektur nach Pascal: } 132.32 \cdot 10^{-6} \cdot \text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\mu_{\text{eff}} = 3.59 \text{ B.M.}$$

$$\text{Leitfähigkeit: } \Lambda_c = 193 \Omega^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^2$$

$$(0.005 \text{ mol/l, } CH_3CN, 25^\circ C)$$

IR (Nujol) 1576 s, 1560 s, 1490 sh, 1411 m, 1303 s, 1262 s, 1182 m, 1100 s, 1165 sh, 1035 sh, 998 s, 970 sh, 945 sh, 890 s, 829 s, 800 sh, 780 s, 709 sh,

649 m, 620 m, 581 s, 525 s, 511 s, 480 sh, 369 m,
349 m

Bis-(dimethyldichlorphosphonium)-tetrachloronickelat(II)
17b

Nach A: Aus 10 g (32 mmol) Nickelkomplex 16b in
150 ml Tetrachlorkohlenstoff, tiefblaue Kristalle.

Ausb.: 14.5 g (97 %)

Zum Umkristallisieren engt man eine siedende Lö-
sung von 17b in Acetonitril langsam ein, bis
Kristallkeime entstehen, kühlt die Lösung im Eis-
bad ab, filtriert sofort und trocknet das Produkt
im Vakuum, extrem hydrolyseempfindlich.

Schmp.: 260°C (Zers.)

Nur in Acetonitril mäßig löslich.

$C_4H_{12}P_2Cl_8Ni$ (464.4) Ber.: Cl:61.07 P:13.34 Ni:12.64

Gef.: Cl:60.58 P:13.08 Ni:12.4

60.82 13.13 12.6

Hydrolyseäquivalent: 460.3, 459.7

$$\chi'_M = 5584 \cdot 10^{-6} \cdot \text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \quad (300.0 \text{ K})$$

Korrektur nach Pascal: $55.88 \cdot 10^{-6} \cdot \text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$

$$\mu_{\text{eff}} = 3.66 \text{ B.M.}$$

Leitfähigkeit: $\Lambda_c = 195 \Omega^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^2$
(0.005 mol/l, CH_3CN , 25°C)

IR (Nujol) 1307 m, 1291 s, 1160 w b, 1110 w b,
1018 w, 961 s, 930 s, 888 s, 865 sh, 776 m, 741 s,
723 sh, 590 s, 510 s

Bis-(methyl-phenyldichlorophosphonium)-tetra-
chloronickelat(II) 17c

Nach A: Aus 10 g (20 mmol) Nickelkomplex 16c in
150 ml Tetrachlorkohlenstoff, tiefblaue Kristalle.

Ausb.: 12.5 g (92 %)

Umkristallisieren wie 17b.

Schmp.: $126 - 129^\circ\text{C}$, extrem hydrolyseempfindlich.

Nur in Acetonitril mäßig löslich.

$\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{P}_2\text{Cl}_8\text{Ni}$ (588.5) Ber.: Cl:48.19 P:10.53 Ni: 9.98

Gef.: Cl:48.02 P:10.40 Ni:10.03

48.10 10.32 9.82

Hydrolyseäquivalent: 583.0, 581.6

$$\chi'_M = 5535 \cdot 10^{-6} \cdot \text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$$

Korrektur nach Pascal: $54.3 \cdot 10^{-6} \cdot \text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$

$$\mu_{\text{eff}} = 3.65 \text{ B.M.}$$

Leitfähigkeit: $\Lambda_c = 191 \Omega^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^2$
(0.005 mol/l, CH_3CN , 25°C)

IR (Nujol) 2210 w, 1579 m, 1350 sh, 1342 m,
1318 m, 1292 m, 1285 m, 1200 w, 1192 w, 1178 w,
1117 s, 1099 s, 996 m, 931 w, 915 s, 908 s,
900 s, 884 s, 855 w, 794 s, 759 s, 749 s, 712 s,
679 s, 616 s, 591 s, 533 s, 470 m, 390 s

Bis-(diphenyldichlorphosphonium)-tetrachloro-
nickelat(II) 17d

Nach A: Aus 10 g (18 mmol) Nickelkomplex 16d in
150 ml Tetrachlorkohlenstoff, tiefblaue Kristalle.

Ausb.: 12.6 g (98 %)

Umkristallisieren wie 17b.

Schmp.: $134 - 138^\circ\text{C}$, extrem hydrolyseempfindlich.

Nur in Acetonitril mäßig löslich.

$\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{P}_2\text{Cl}_8\text{Ni}$ (712.7) Ber.: Cl:39.79 P:8.69 Ni:8.24

Gef.: Cl:39.11 P:8.44 Ni:8.17

59.81 8.52 8.08

Hydrolyseäquivalent: 703.4, 707.2

$\chi'_M = 5219 \cdot 10^{-6} \cdot \text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ (298.2 K)

Korrektur nach Pascal: $52.72 \cdot 10^{-6} \cdot \text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$

$\mu_{\text{eff}} = 3.53 \text{ B.M.}$

Leitfähigkeit: $\Lambda_c = 186 \Omega^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^2$

IR (Nujol) 2200 w, 2015 w, 2000 w, 1925 w, 1830 w,
1579 s, 1402 w, 1337 m, 1321 m, 1307 m, 1285 w,
1268 m, 1234 m, 1197 m, 1189 m, 1172 w, 1163 m,
1138 w, 1110 s, 1098 s, 1080 sh, 1025 w, 1006 w,
990 s, 925 w, 854 m, 845 w, 835 w, 760 sh, 752 s,
747 s, 730 s, 710 s, 681 s, 675 s, 629 s, 600 m,
565 s, 520 m, 490 s, 482 s, 465 m, 457 m, 449 m,
339 m

9.2.5 Bifunktionelle Phosphonium-hydrogendi-
chloride und $\text{Cl}_3\text{P}(\text{CH}_3)-\text{C}_6\text{H}_4-\text{P}(\text{CH}_3)\text{Cl}_3$

1.4-Tetramethylen-bis(4-methoxyphenyldichlor-
phosphonium)-di-hydrogendichlorid 7a

Nach A: Aus 3.5 g (7.5 mmol) Dithiophosphin-
säure 6a in 100 ml Tetrachlorkohlenstoff. Nach
Beendigung der Chlorierung leitet man ca. 5 Min.
Chlorwasserstoff durch das Reaktionsgemisch.

Ausb.: 4.2 g (89 %)

Zur Reinigung löst man 7a in warmem Chloroform (ca. 40 - 50°C) und fällt bei Raumtemperatur langsam mit Trimethylchlorsilan, farblose Nadeln.

Schmp.: 123 - 124°C (Zers.), sehr hydrolyseempfindlich.

Mäßig löslich in Chloroform, Methylenchlorid und Acetonitril, schwerlöslich in Tetrachlorkohlenstoff, Benzol, Ligroin und Trimethylchlorsilan.

$C_{18}H_{24}O_2P_2Cl_8$ (618.0) Ber.: Cl: 45.89 P: 10.02

Gef.: Cl: 46.32 P: 10.20

46.09 10.12

Hydrolyseäquivalent: 609.3, 615.1

1H -NMR (ges. CH_2Cl_2) : $\delta_H = 8.35$ ppm (H_{ortho} , mc)
 7.28 ppm (H_{meta} , mc), 3.95
 ppm (H_{OCH_3} , s), 3.5 ppm,
 2.4 ppm (H_{CH_2} , mc), 11.25
 ppm ($H_{Cl-H-Cl}$, s)

$^{31}P\{^1H\}$ -NMR (ges. $CDCl_3$) : $\delta_{^{31}P} = 109.2$ ppm

Leitfähigkeit: $\Lambda_c = 181 \Omega^{-1} \cdot mol^{-1} \cdot cm^2$
 (0.005 mol/l, CH_3CN , 25°C)

IR (Nujol) 1590 s, 1561 m, 1501 m, 1420 m, 1321 m,

1310 m, 1280 s, 1225 w, 1205 sh, 1194 s, 1112 s,
1011 s, 852 m, 834 s, 815 w, 800 w, 769 s, 735 sh,
720 s, 670 s, 629 m, 602 s, 531 s, 521 s, 495 m,
457 m, 600 - 1200 s vb

1.4-Phylen-bis(4-methoxyphenyldichlorphospho-
nium)-di-hydrogendichlorid 7b

Nach A: Aus 11 g (17 mmol) Dithiophosphinsäure
6b in 150 ml Tetrachlorkohlenstoff. Nach Beendi-
gung der Chlorierung leitet man ca. 5 Min.
trockenen Chlorwasserstoff in das Reaktionsge-
misch ein.

Ausb.: 13.6 g (94 %)

Zur Reinigung löst man in warmem Chloroform
(ca. 40 - 50°C) und fällt bei Raumtemperatur
langsam mit Trimethylchlorsilan, farblose
Nadeln, sehr hydrolyseempfindlich.

Schmp.: 156 - 157°C (Zers.)

Mäßig löslich in Chloroform, Methylenchlorid,
Acetonitril, schwerlöslich in Tetrachlorkohlenstoff,
Benzol, Ligroin und Trimethylchlorsilan.

$C_{20}H_{20}O_2P_2Cl_8$ (637.9) Ber.: Cl: 44.46 P: 9.71

Gef.: Cl: 44.24 P: 9.82

44.30 9.80

Hydrolyseäquivalent: 635.2, 631.0

1H -NMR (ges. CH_2Cl_2) : $\delta_H = 11.6$ ppm ($H_{Cl-H-Cl}$, s),
8.2 ppm, 7.15 ppm ($H_{arom.}$,
mc), 3.95 ppm (H_{OCH_3} , s)

$^{31}P\{^1H\}$ -NMR (ges. CH_2Cl_2) : $\delta_{^{31}P} = 27.1$ ppm
(ges. $CH_2Cl_2 + HCl$) : $\delta_{^{31}P} = 86.9$ ppm

Leitfähigkeit: $\Lambda_c = 157 \Omega^{-1} \cdot mol^{-1} \cdot cm^2$
(0.005 mol/l, CH_3CN , 25°C)

IR (Nujol) 1600 m vb, 1590 s, 1561 m, 1500 m,
1419 m, 1327 m, 1315 s, 1282 s, 1195 s, 1160 m b,
1105 s, 1075 sh, 1013 m, 1002 m, 987 w, 978 m,
950 w, 850 s, 825 sh, 820 m, 805 s, 625 w b, 669 m,
649 s, 622 m, 590 s, 532 s, 525 sh, 495 w, 460 w

1.4-Phenylen-bis(methyltrichlorphosphoran) 18

Nach A: Aus 3.5 g (12 mmol) Dithiophosphinsäure
6c in 75 ml Tetrachlorkohlenstoff, farblose pul-
vrige Substanz.

Ausb.: 4 g (90 %)

Zur Reinigung löst man 18 in Methylenchlorid und fällt mit Ligroin.

Schmp.: $173 - 175^{\circ}\text{C}$ (Zers.), sehr hydrolyseempfindlich.

Mäßig löslich in Chloroform, Methylenchlorid, Acetonitril, schwerlöslich in Tetrachlorkohlenstoff, Benzol, Ligroin.

$\text{C}_8\text{H}_{10}\text{P}_2\text{Cl}_6$ (380.8)	Ber.: Cl: 55.85	P: 16.26
	Gef.: Cl: 55.60	P: 15.98
	55.89	16.07

Hydrolyseäquivalent: 382.8, 382.8

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (ges. CH_2Cl_2) : $\delta_{^{31}\text{P}} = 42.7$ ppm

Leitfähigkeit: $\Lambda_{\text{c}} = 87 \text{ } \Omega^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^2$

IR (Nujol) 1396 s, 1295 w b, 1228 m, 1179 s, 1141 m, 1120 s, 1014 w, 925 s, 915 sh, 909 s, 833 m, 783 s, 730 w, 606 s, 585 s, 540 w, 511 m, 451 w

9.2.6 4-Methoxyphenyltrichlorphosphonium-hydro-
gendichlorid und 4-Methoxyphenyltetra-
chlorphosphoran

4-Methoxyphenyltrichlorphosphonium-hydrogendichlorid 20

Nach B: Aus 20 g (50 mmol) Perthiophosphonsäure-anhydrid 19 in 200 ml Tetrachlorkohlenstoff.

Ausb.: 25 g (80 %)

Zur Reinigung suspendiert man 20 in Ligroin (30-50°C) und leitet in der Siedehitze solange Argon durch die Suspension, bis eine klare Lösung entsteht.

Anschließend leitet man sehr langsam trockenen Chlorwasserstoff über die Lösung, farblose, extrem hydrolyseempfindliche Nadeln.

Schmp.: 81 - 83°C

Löslich in Chloroform, Methylenchlorid, Acetonitril, schwerlöslich in Tetrachlorkohlenstoff, Benzol, Ligroin und Trimethylchlorsilan.

$C_7H_8OPCl_5$ (316.4) Ber.: Cl: 56.03 P: 9.79

Gef.: Cl: 55.85 P: 9.90

55.97 9.71

Hydrolyseäquivalent: 314.4, 317.5

$^1\text{H-NMR}$ (ges. CH_2Cl_2) : $\delta_{\text{H}} = 10.2 \text{ ppm}$ ($\text{H}_{\text{Cl-H-Cl}}$, s),
 8.26 ppm (H_{ortho} , mc), 7.26
 ppm (H_{meta} , mc), 3.98 ppm
 (H_{OCH_3} , s)

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (ges. CH_2Cl_2) : $\delta_{^{31}\text{P}} = 61.8 \text{ ppm}$
 (ges. $\text{CH}_2\text{Cl}_2 + \text{HCl}$) : $\delta_{^{31}\text{P}} = 94.8 \text{ ppm}$
 (CH_2Cl_2 , variable Temperatur) :

$\delta_{^{31}\text{P}} = 55.1 \text{ ppm}$ (30°C), 59.4 ppm (21°C), 64.1 ppm
 (10°C), 68.3 ppm (0°C), 72.7 ppm (-10°C),
 79.5 ppm (-20°C), 83.9 ppm (-30°C), 93.6
 ppm (-40°C), 94.9 ppm (-50°C), 95.3 ppm
 (-60°C), 95.5 ppm (-70°C)

Leitfähigkeit: $\Lambda_{\text{c}} = 97 \text{ } \Omega^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^2$
 (0.01 mol/l , CH_3CN , 25°C)

IR (Nujol) 1574 s, 1559 sh, 1491 s, 1419 s, 1373 s,
 1320 sh, 1305 s, 1279 s, 1260 s, 1195 s, 1180 s,
 1162 sh, 1135 sh, 1090 s, 1030 m, 1001 s, 958 w,
 930 w, 830 sh, 820 s, 800 sh, 760 w, 710 w, 665 sh,
 640 sh, 600 s b, 521 sh, 508 s, 471 sh, 451 sh,
 392 s, 350 sh, 333 sh

4-Methoxyphenyltetrachlorphosphan 8

4 g Phosphonium-hydrogendichlorid 20 werden in 50 ml Ligroin (30-50°C) suspendiert. In der Siedehitze leitet man bis zum Erreichen einer klaren Lösung Argon durch die Suspension und zieht anschließend das restliche Lösungsmittel im Vakuum ab, farblose Kristalle, sehr hydrolyseempfindlich.

Ausb.: 3.5 g (quantitativ)

Schmp.: 71 - 73°C

Löslich in polaren und unpolaren Lösungsmitteln.

$C_7H_7OPCl_4$ (279.9) Ber.: Cl: 50.66 P: 11.06

Gef.: Cl: 50.44 P: 10.90

49.62 10.87

Hydrolyseäquivalent: 282.3, 280.9

1H -NMR (ges. CH_2Cl_2) : δ_H = 8.0 ppm (H_{ortho} , mc),
6.9 ppm (H_{meta} , mc), 3.83 ppm
(H_{OCH_3} , s)

^{31}P { 1H }-NMR (ges. CH_2Cl_2) : $\delta_{^{31}P}$ = -32.5 ppm
(ges. CCl_4) : $\delta_{^{31}P}$ = -48.2 ppm

Leitfähigkeit: Λ_c = 47 $\Omega^{-1} \cdot mol^{-1} \cdot cm^2$
(0.01 mol/l, CH_3CN , 25°C)

18 (Nujol) 1574 s, 1559 sh, 1491 s, 1449 s, 1373 s,
1320 sh, 1303 s, 1279 s, 1260 s, 1195 s, 1180 s,
1162 sh, 1133 sh, 1090 s, 1030 m, 1001 s, 958 w,
950 w, 870 sh, 820 s, 800 sh, 760 w, 710 w, 665 sh,
640 sh, 600 s b, 521 sh, 508 s, 471 sh, 451 sh,
392 s, 350 sh, 333 sh

Chloroform - BCl₃ - Addukt des 4-Methoxyphenyl-
tetrachlorphosphorans 20a

5 g (9.5 mmol) Phosphoniumhydrogendichlorid 20
werden in 15 ml Chloroform suspendiert und durch
Einleiten von trockenem Chlorwasserstoff in Lö-
sung gebracht. Anschließend leitet man ca. 30 Min.
Argon über die Lösung. Die ausfallenden Kristalle
werden filtriert und nur kurz im Vakuum getrock-
net.

Ausb.: 2 g (59 %)

Schmp. 81-83°C, sehr hydrolyseempfindlich.

Die Substanz gibt im Vakuum und in trockener
Atmosphäre langsam Chloroform und Chlorwasserstoff
ab.

$C_7H_7OPCl_4 \cdot 0.5 CHCl_3 \cdot 0.5 HCl$ (757.8) Ber.: Cl: 44.58

Gef.: Cl: 44.25

44.17

Hydrolyseäquivalent: 360.4, 358.4

^1H-NMR (ges. CH_2Cl_2): $\delta_H = 12.4$ ppm ($H_{C=H-Cl}$, s),
8.15 ppm (H_{ortho} , mc), 7.15
ppm (H_{meta} , mc), 3.91 ppm
(H_{OCH_3} , s), 7.4 ppm (H_{CHCl_3} , s)

IR (Nujol) 1590 s, 1560 sh, 1496 s, 1415 s, 1373 s,
1280 s, 1260 s, 1231 s, 1213 sh, 1199 sh, 1181 s,
1176 sh, 1107 s, 1095 sh, 1068 sh, 1029 s, 1006 s,
970 w, 838 s, 821 s, 800 m, 758 s, 645 s, 605 s b,
590 sh, 562 sh, 515 s, 465 sh, 451 m, 395 s, 346 s

9.3 Darstellung der Organobromphosphorane
und Organobromphosphonium-hydrogendi-
bromide

Methyl-4-methoxyphenyldibromphosphonium-
tribromid 12a

Zu 10 g (46 mmol) Dithiophosphinsäure 4a in 150 ml Tetrachlorkohlenstoff tropft man unter Rühren und Eiskühlung langsam eine Lösung von 29.3 g (183 mmol) Brom in 50 ml Tetrachlorkohlenstoff, rotbraune Kristalle.

Zur Reinigung löst man 12a in Methylenchlorid und fällt mit Ligroin.

Ausb.: 19.8 g (78 %)

Schmp.: 105 - 107°C, sehr hydrolyseempfindlich.

Löslich in Chloroform, Methylenchlorid und Acetonitril, schwerlöslich in Tetrachlorkohlenstoff, Benzol, Ligroin.

In Wasser und organischen Lösungsmitteln oxidiert 12a Jodid zu Jod.

$C_8H_{10}OPBr_5$ (552.7) Ber.: Br_2 :28.92 Br^- :43.37 P:5.60

Gef.: Br_2 :29.50 Br^- :42.98 P:5.52

29.32 43.20 5.48

1H -NMR (ges. CH_2Cl_2) : $\delta_H = 8.1$ ppm (H_{ortho} , mc),

7.3 ppm (H_{meta} , mc), 4.0 ppm

(H_{OCH_3} , s), 3.75 ppm

(H_{PCH_3} , dc)

$^{31}P\{^1H\}$ -NMR (ges. CH_2Cl_2) : $\delta_{^{31}P} = 57.3$ ppm

Leitfähigkeit: $\Lambda_c = 127 \Omega^{-1} \cdot mol^{-1} \cdot cm^2$

(0.01 mol/l, CH_3CN , $25^\circ C$)

IR (Nujol) 1596 s, 1575 m, 1505 s, 1413 m, 1316 s,

1305 s, 1266 s, 1190 m, 1179 m, 1136 s, 1128 sh,

1021 s b, 970 s b, 912 s, 895 sh, 881 s, 865 sh,

855 sh, 830 s, 809 m, 779 s, 715 m, 673 m, 630 w,

623 w, 595 w, 535 sh, 522 s, 494 s, 470 m, 445 s,

392 s, 370 s

Darstellung von Bromphosphoranen aus Phosphonium- hydrogendichloriden

Allgemeine Arbeitsvorschrift

D Durch eine Lösung des Phosphonium-hydrogen-

dichlorids 5, 7 bzw. 20 in Chloroform leitet man bei Raumtemperatur unter kräftigem Rühren während ca. 15 - 30 Min. einen Strom trockenen Bromwasserstoff. Die Bromphosphorane fallen entweder im Verlauf der Reaktion oder beim anschließenden Überleiten von Argon über die mit Bromwasserstoff gesättigte Lösung aus. Man vervollständigt die Fällung mit Ligroin (30-50°C), filtriert und trocknet im Vakuum.

Methyl-4-methoxyphenyltribromphosphoran 9a

- a) Nach D: Aus 5 g (17 mmol) Phosphoniumhydrogendichlorid 5a in 20 ml Chloroform, nach dem Überleiten von Argon, farblose, glänzende Blättchen.

Ausb.: 6.5 g (98 %)

Schmp.: 191 - 194°C (Zers.), Kristalle rauchen an der Luft.

Löslich in HBr-gesättigtem Chloroform, Methylenchlorid, Acetonitril, schwerlöslich in Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Ligroin und Benzol.

$C_8H_{10}OPBr_3$ (392.9) Ber.: Br: 61.02 P: 7.88

Gef.: Br: 60.82 P: 7.93

60.65 7.95

Hydrolyseäquivalent: 387.2, 384.1

1H -NMR (ges. CH_2Cl_2 + HBr) : δ_H = 8.1 ppm (H_{ortho} , mc), 7.25 ppm (H_{meta} , mc), 3.98 ppm (H_{OCH_3} , s), 3.75 ppm (H_{PCH_3} , dc)

$^{31}P\{^1H\}$ -NMR (ges. $CDCl_3$ + HBr) : $\delta_{^{31}P}$ = 55.6 ppm

Leitfähigkeit: Λ_c = $96 \Omega^{-1} \cdot mol^{-1} \cdot cm^2$
(0.005 mol/l, CH_3CN , 25°C)

IR (Nujol) 1598 s, 1569 m, 1501 m, 1413 m, 1322 m, 1310 s, 1271 s, 1189 s, 1156 w, 1136 w, 1107 s, 1019 m, 919 s, 891 s, 850 m, 813 m, 801 w, 769 s, 723 w, 643 m, 525 s, 508 s, 480 s, 418 s, 365 s

- b) Auf 2 g (6.7 mmol) Phosphonium-hydrogendichlorid 5a wird unter Kühlung in flüssigem Stickstoff ein Überschuß Bromwasserstoff kondensiert, farblose Kristalle.

Ausb.: 2.65 g (quantitativ)

Di-4-methoxyphenyltribromphosphoran 9c

Nach D: Aus 2 g (5.2 mmol) Phosphonium-hydrogen-
dichlorid 5c in 20 ml Chloroform, nach dem Über-
leiten von Argon, farblose, glänzende Kristalle.

Ausb.: 2.4 g (96 %)

Schmp.: 196 - 197°C (Zers.), Kristalle rauchen
an der Luft.

Löslich in Methylenchlorid, Acetonitril und mit
HBr gesättigtem Chloroform, schwerlöslich in
Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Ligroin und
Benzol.

$C_{14}H_{14}O_2PBr_3$ (485.0) Ber.: Br: 49.43 P: 6.39

Gef.: Br: 49.17 P: 6.52

49.30 6.48

Hydrolyseäquivalent: 475.8, 480.3

1H -NMR (ges. CH_2Cl_2) : $\delta_H = 7.85$ ppm (H_{ortho} , mc),
7.2 ppm (H_{meta} , mc), 3.95 ppm
(H_{OCH_3} , s)

$^{31}P\{^1H\}$ -NMR (ges. CH_2Cl_2) : $\delta_{^{31}P} = 38.9$ ppm

(ges. $CH_2Cl_2 + HBr$) : $\delta_{^{31}P} = 48.4$ ppm

Leitfähigkeit: $\Lambda_c = 85 \Omega^{-1} \cdot mol^{-1} \cdot cm^2$

(0.005 mol/l, CH_3CN , 25°C)

IR (Nujol) 1586 s, 1563 s, 1542 sh, 1491 s,
1410 s, 1320 s, 1297 s, 1269 s, 1181 s, 1157 sh,
1135 m, 1095 s, 1070 sh, 1011 s, 1003 sh, 935 w,
851 s, 842 s, 809 s, 808 s, 715 w, 663 m, 635 sh,
630 s, 621 sh, 535 sh, 529 s, 520 s, 490 s,
435 s, 410 s

4-Methoxyphenyltetrabromphosphoran 21

Nach D: Aus 1.9 g (6 mmol) Phosphonium-hydrogen-
dichlorid 20 in 20 ml Chloroform, hellgelbe, glän-
zende Blättchen.

Ausb.: 2.3 g (84 %)

Schmp.: 187 - 190°C (Zers.), Kristalle rauchen
an der Luft.

Löslich in Methylenchlorid, Acetonitril, schwer-
löslich in Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Ben-
zol, Ligroin.

$C_7H_7OPBr_4$ (457.7)	Ber.: Br: 69.83	P: 6.77
	Gef.: Br: 70.28	P: 6.69
	70.09	6.79

Hydrolyseäquivalent: 452.8, 453.5

$^{31}P\{^1H\}$ -NMR (ges. CH_2Cl_2) : $\delta_{^{31}P} = 0.7$ ppm

Leitfähigkeit: $\Lambda_c = 60 \Omega^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^2$
(0.0025 mol/l, CH_3CN , 25°C)

IR (Nujol) 1590 s, 1561 m, 1491 m, 1411 m, 1311 s,
1273 s, 1181 s, 1155 sh, 1125 w, 1095 s, 1012 s,
842 s, 808 m, 725 w b, 650 w, 620 w, 605 sh, 588 w,
562 w, 515 s, 492 m, 475 s, 408 s

1.4-Tetramethylen-bis(4-methoxyphenyldibrom-
phosphonium)-di-hydrogendibromid 22a

Nach D: Aus 2.7 g (4.5 mmol) Phosphonium-hydro-
gendichlorid 7a in 60 ml Chloroform, farblose
Kristalle.

Ausb.: 3.5 g (84 %)

Schmp.: 195 - 197°C (Zers.), sehr hydrolyse-
empfindlich.

Wenig löslich in Chloroform und Methylenchlorid.

$\text{C}_{18}\text{H}_{24}\text{O}_2\text{P}_2\text{Br}_8$ (973.6) Ber.: Br: 65.66 P: 6.36
Gef.: Br: 65.53 P: 6.53
65.72 6.31

Hydrolyseäquivalent: 977.7, 973 .3

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (ges. $\text{CH}_2\text{Cl}_2 + \text{HBr}$) : $\delta_{^{31}\text{P}} = 70.7 \text{ ppm}$

IR (Nujol) 1580 s, 1560 sh, 1490 m, 1420 m, 1320 s,
1308 s, 1279 s, 1190 s, 1104 s, 1012 s, 900 s b,
849 s, 831 s, 800 m, 753 s, 732 sh, 720 s, 658 s,
621 m, 518 s, 500 s, 450 m, 414 m, 600 - 1100 s sb

1.4-Phenylen-bis(4-methoxyphenyldibromphospho-
nium)-di-hydrogendibromid 22b

Auf 1.3 g (2 mmol) Phosphonium-hydrogendichlorid
7b wird unter Kühlung mit flüssigem Stickstoff ein
Überschuß Bromwasserstoff kondensiert, blaßgelbe
Kristalle.

Ausb.: 2.0 g (quantitativ)

Schmp.: 224 - 225°C (Zers.), sehr hydrolyse-
empfindlich.

Wenig löslich in Chloroform und Methylenchlorid.

$C_{20}H_{20}O_2P_2Br_8$ (993.6) Ber.: Br: 64.34 P: 6.23

Gef.: Br: 63.82 P: 6.10

64.01 6.13

Hydrolyseäquivalent: 987.6, 988.3

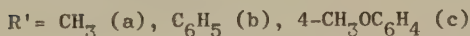
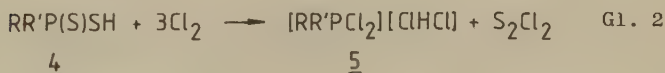
IR (Nujol) 1584 s, 1557 m, 1499 m, 1420 m, 1412 sh,
1308 s, 1279 s, 1189 s, 1135 m, 1096 s, 1013 s,
1005 sh, 968 w, 848 m, 831 s, 810 s, 779 m, 730 w b,

655 m, 621 m, 566 s, 522 s, 499 m, 481 m, 427 w,
409 m, 900 - 1100 m sb

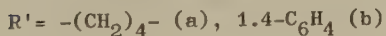
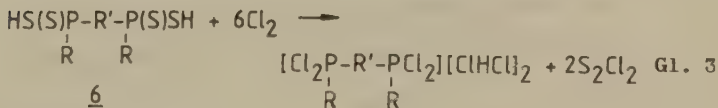
10. Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wird erstmals die neue Stoffklasse der Organohalogenphosphonium-hydrogen-dihalogenide beschrieben. Außerdem wird über Darstellung und Eigenschaften neuer Organohalogenphosphorane, sowie Diorganodichlorphosphoniumverbindungen berichtet.

So werden durch Umsetzung von 4-methoxyphenylsubstituierten monofunktionellen Dithiophosphinsäuren 4 mit Chlor nach Gl. 2



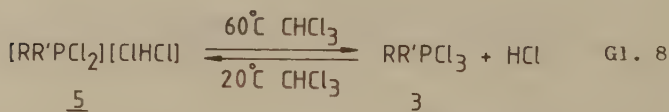
bzw. der bifunktionellen Säuren 6 gemäß Gl. 3



die Phosponium-hydrogendichloride 5 und 7 als kristalline, extrem hydrolyseempfindliche Verbindungen erhalten.

Vergleichende Untersuchungen zeigten, daß für die Bildung dieser Phosponium-hydrogendichloride die Anwesenheit des 4-Methoxyphenylsubstituenten Voraussetzung ist. Ein Wirkungsmechanismus wird angegeben.

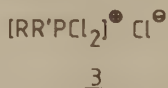
Aus den Phosponium-hydrogendichloriden 5 entstehen nach Gl. 8



R = 4-CH₃OC₆H₄

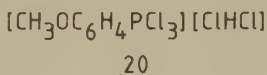
R' = CH₃ (a), C₆H₅ (b), 4-CH₃OC₆H₄ (c)

die ebenfalls sehr hydrolyseempfindlichen Trichlorphosphorane 3, für die eine Struktur gemäß

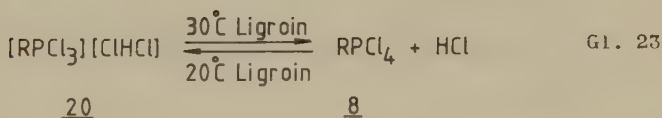


nachgewiesen werden konnte.

Erwartungsgemäß bildet sich auch mit dem mono-substituierten 4-Methoxyphenyltrichlorphosphonium-ion ein stabiles Hydrogendichlorid 20,

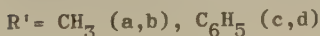
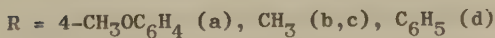
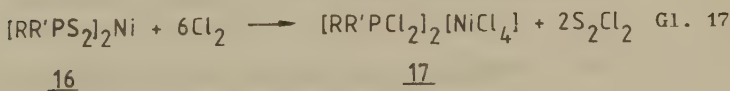


das nach Gl. 23



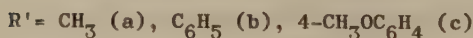
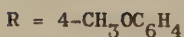
in das kovalente Tetrachlorphosphoran 8 übergeführt werden konnte.

Bei der Chlorierung einiger Bis-(dithiophosphinato)-nickel(II)-Komplexe 16 wurden nach Gl. 17

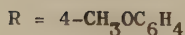


erstmals die tiefblauen, extrem hydrolyseempfindlichen Bis-(diorganodichlorphosphonium)-tetrachloronickelate(II) erhalten.

Die Hydrogendichloride 5 und 20 konnten nach Gl. 27



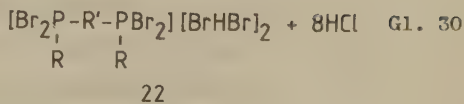
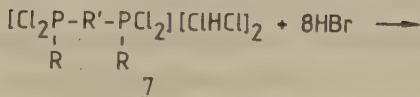
und Gl. 28



durch einfachen Halogenaustausch nur zu den Bromphosphoranen 9 und 21, nicht jedoch zu analogen Phosphonium-hydrogendibromiden umgesetzt werden.

Diese entstanden jedoch bei der entsprechenden Umsetzung der bifunktionellen Phosphonium-hydrogen-

dichloride 7 gemäß Gl. 30



$\text{R} = \text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4$

$\text{R}' = -(\text{CH}_2)_4-$ (a), 1.4- C_6H_4 (b)

als ionische Verbindungen.

Die Struktur der genannten Verbindungsklassen wurde durch die Ergebnisse IR-, ^1H -NMR- und ^{31}P -NMR-spektroskopischer Untersuchungen, sowie durch Leitfähigkeitsmessungen und zum Teil FD-Massenspektren gesichert. Für 5a und 20 wurde sie außerdem von D. MOOTZ und Mitarbeitern röntgenographisch ermittelt.

11. Literaturverzeichnis

- (1) D. HELLWINKEL in Organic Phosphorus Compounds (G. M. KOSOLLAPOFF und L. MAIER) Vol. 3, S. 185 ff. Wiley Interscience, New York (1972)
- (2) K. SASSE in Houben Weyl, Methoden der Organischen Chemie Bd. 12/1, S. 217 ff. Georg Thieme Verlag (1963)
- (3) K. HUNGER, U. HASSERODT, F. KORTE, Tetrahedron 1964, 1593
- (4) L. HORNER, H. HOFFMANN, P. BECK, Chem. Ber. 91, 1583 (1958)
- (5) I.P. KOMKOV, K.V. KIRSANOV, S.Z. IVIN, Zh. Obshch. Khim. 28, 2963 (1958)
- (6) S.Z. IVIN, K.V. KARAVANOV, Zh. Obshch. Khim. 28, 2958 (1958)
- (7) W. HAUBOLD, M. BECKE - GOEHRING, Z. Anorg. Allg. Chem. 372, 273 (1970)
- (8) A. HIGGINS, P.W. VOGEL, W.G. CRAIG, J. Am. Chem. Soc. 77, 1864 (1955)
- (9) C. STUEBE, W.M. LESUER, G.R. NORMAN, J. Am. Chem. Soc. 77, 3526 (1955)

- (10) W.G. CRAIG, W.A. HIGGINS,
US Patent 2.727.073 (1955), C.A. 50 9445f
- (11) H. SOMBERG, Diplomarbeit, Universität
Düsseldorf 1976
- (12) K. DIEMERT, W. KUCHEN,
Phosphorus Sulfur 1977, 131
- (13) K. DIEMERT, P. HAAS, W. KUCHEN,
Chem. Ber. 111, 629 (1978)
- (14) A. MICHAELIS, Ann. 293, 193 (1896)
- (15) A.B. BURG, J.E. GRIFFITHS,
J. Am. Chem. Soc. 82, 3514 (1960)
- (16) W. KUCHEN, H. BUCHWALD, K. STROLENBERG,
J. METTEN, Ann. 652, 28 (1962)
- (17) W. KUCHEN, K. STROLENBERG,
Angew. Chem. 74, 27 (1962)
- (18) K. ISSLEIB, W. SEIDEL,
Z. Anorg. Allg. Chem. 303, 155 (1960)
- (19) W. KUCHEN, D. MOOTZ, H. SOMBERG, H. WUNDER-
LICH, H.G. WUSSOW, Angew. Chem. 90, 903,
(1978)
- (20) H.G. WUSSOW, Diplomarbeit, Universität
Düsseldorf (1978)
- (21) H. SOMBERG, R. UPPENKAMP unveröffentlicht

- (22) K. DIEMERT, Dissertation, Universität
Düsseldorf (1972)
- (23) H. SOMBERG, unveröffentlicht
- (24) R. PRANGE, Diplomarbeit, Universität
Düsseldorf (1975)
- (25) W. KUCHEN, J. METTEN, A. JUDAT,
Chem. Ber. 97, 2306 (1964)
- (26) P.E. NEWALLIS, J.P. CHUPP, L.C.D. GROENWEGHE,
J. Org. Chem. 27, 3829 (1962)
- (27) R. BAUMGÄRTNER, W. SAWODNY, J. GOUBEAU,
Z. Anorg. Allg. Chem. 333, 171 (1964)
- (28) L. MAIER,
Chem. Ber. 94, 3043 (1961)
- (29) A.F. WELLS, Structural Inorganic Chemistry,
Oxford University Press 1962
- (30) H. HARNISCH, Angew. Chem. 88, 517 (1976)
- (31) D. CLARK, H.M. POWELL, A.F. WELLS,
J. Chem. Soc. 1942, 642
- (32) S.C. PEAKE, M.J.C. HEWSON, R. SCHMUTZLER,
J. Chem. Soc. (A) 1970, 2364
- (33) K. ISSLEIB, W. SEIDEL,
Z. Anorg. Allg. Chem. 288, 201 (1956)

- (34) L.C. THOMAS, Interpretation of the Infra-red Spectra of Organophosphorus Compounds Heyden & Son Ltd., London-New York-Rheine (1974)
- (35) V.I. SVERGUN, V.G. ROZINOV, E.F. GRECHKIN, B.G. THEMOKHIN, YU.K. MAKSYUTIN, G.K. SEMIN, Izv. Akad. Nauk. Ser. Khim. 1970, 1918
- (36) R.M. HART, M.A. WHITEHEAD, J. Chem. Soc. (A) 1971, 1738
- (37) I.P. BIRGUKOV, A.YA. DEICH, Zh. Obshch. Khim. 43, 1943 (1973)
- (38) A.T. RAKE, J.M. MILLER, Org. Mass. Spectr. 1970, 237
- (39) H.P. LATSCHA, Z. Naturf. 23b, 139 (1967)
- (40) H.P. LATSCHA, P.B. HORMUTH, H. VOLLMER, Z. Naturf. 24b, 1237 (1969)
- (41) V. MARK, C.H. DUNGAN, M.M. CRUTCHFIELD, J.R. VAN WAZER in Topics in Phosphorus Chemistry Vol. 5, Interscience, New York (1967)
- (42) D.B. DENNEY, D.Z. DENNEY, B.C. CHANG, J. Am. Chem. Soc. 90, 6332 (1968)

- (43) G.A. WILEY, W.R. STINE,
Tetrahedron Lett. 24, 2321 (1967)
- (44) K.B. DILLON, R.J. LYNCH, R.N. REEVE,
T.C. WADDINGTON, J. Chem. Soc. Dalton
Trans. 1976, 1243
- (45) A. SCHMIDPETER, H. BRECHT,
Angew. Chem. 79, 535 (1967)
- (46) A.D. BEVERIDGE, G.S. HARRIS, F. INGLIS,
J. Chem. Soc. (A) 1966, 520
- (47) H.J. EMELEUS, G.S. HARRIS,
J. Chem. Soc. (A) 1959, 1494
- (48) G.S. HARRIS, M.F. ALI,
Tetrahedron Lett. 1968, 37
- (49) K. NAKAMOTO, Infrared Spectra of Inorganic
and Coordination Compounds, John Wiley &
Sons Inc., New York-London (1962)
- (50) D.G. TUCK in Progress Inorg. Chem. 9, 179
(1968)
- (51) J.C. EVANS, G.Y-S. LO,
J. Phys. Chem. 70, 11 (1966)
- (52) J.W. NIBLER, G.C. PIMENTEL,
J. Chem. Phys. 47, 710 (1967)
- (53) G.C. STIRLING, C.J. LUDMAN, T.C. WADDINGTON,
J. Chem. Phys. 52, 2730 (1970)

- (54) J.M. WILLIAMS, S.W. PETERSON,
Am. Crystallogr. Ass. Summer Meeting
1970, Program and Abstracts, S. 31
- (55) D. MOOTZ, W. POLL, priv. Mitteilung
- (56) P. SCHUSTER, G. ZUNDEL, C. SANDERLY,
The Hydrogen Bond Bd. II, Structure and
Spectroscopy, North-Holland Publishing
Comp. (1976)
- (57) H.D. BECKEY, H.-R. SCHULTEN,
Angew. Chem. 87, 425 (1975)
- (58) W. KUCHEN, H. STEINBERGER,
Z. Anorg. Allg. Chem. 413, 266 (1975)
- (59) E.S. GOULD, Mechanismus und Struktur in der
organischen Chemie, Verlag Chemie G.m.b.H
(1971), Weinheim/Bergstraße
- (60) H.F. HERBRANDSON, R.T. DICKERSON,
J. Am. Chem. Soc. 81, 4120 (1959)
- (61) D.H. MCDANIEL, R.E. VALLEE,
Inorg. Chem. 2, 996 (1963)
- (62) K.M. HARMON, S.D. ALDERMAN, K.E. BEUKER,
D.J. DIESTLER, P.A GEBAUER,
J. Am. Chem. Soc. 87, 1700 (1965)
- (63) G.K. FEDOROVA, YA.P. SHATURSKII,
A.V. KIRSANOV, Probl. Org. Sint. Akad.
Nauk SSSR, Otd. Obshch. Tekhn. Khim. 1965, 263

- (64) V.I. SHEVCHENKO, A.M. PINCHUK, N.YA.
KOZLOVA, Zh. Obshch. Khim. 34, 3955 (1964)
- (65) J.R. BEATTY, M. WEBSTER,
J. Chem. Soc. (London) 1963, 38
- (66) D.M.L. GOODGAME, M. GOODGAME, F.A. COTTON,
J. Am. Chem. Soc. 83, 4161 (1961)
- (67) A.B.P. LEVER,
Inorg. Chem. 4, 763 (1965)
- (68) W. DAVIES, F. MANN,
J. Chem. Soc. 1944, 276
- (69) H.Z. LECHER, R.A. GREENWOOD, K.C. WHITE-
HOUSE, T.H. CHAO, J. Am. Chem. Soc. 78,
5018 (1956)
- (70) H. STEINBERGER, Dissertation, Universität
Düsseldorf (1973)
- (71) K. STROLENBERG, Dissertation, Technische
Hochschule Aachen (1962)
- (72) J.C. EVANS, G.Y-S. LO,
J. Phys. Chem. 71, 3942 (1967)
- (73) Komplexometrische Bestimmungsmethoden mit
Titriplex, E. MERCK, Darmstadt 1969
- (74) H. HERTEL, Dissertation, Technische Hoch-
schule Aachen (1967)
- (75) J. LEWIS, R.G. WILKINS, Modern Coordination
Chemistry, Interscience Publ. Inc., New
York (1960)

Lebenslauf

Am 11. Mai 1947 wurde ich als Sohn des kaufm. Angestellten Hans Somberg und seiner Ehefrau Therese, geb. Bruckmann, in Rheinhausen geboren.

Dort besuchte ich ab 1952 die Volksschule und ab 1957 das Mathematisch-naturwissenschaftliche Gymnasium Rheinhausen, das ich im November 1966 mit dem Reifezeugnis verließ.

Von Januar 1967 bis Dezember 1969 leistete ich auf Grund freiwilliger Verpflichtung meinen Dienst bei der Bundeswehr.

Im Sommersemester 1970 begann ich das Studium der Chemie an der Universität Düsseldorf, wo ich im Juli 1972 die Diplom-Chemiker-Vorprüfung und im Mai 1975 die Diplom-Chemiker-Hauptprüfung bestand. Nach Abschluß meiner Diplomarbeit wurde mir das Diplomzeugnis im April 1976 ausgehändigt.

Die Diplomarbeit und die sich anschließende Doktorarbeit führte ich unter Anleitung von Prof. Dr. W. Kuchen im Institut für Anorganische Chemie und Strukturchemie I der Universität Düsseldorf aus. Ab Mai 1976 war ich in diesem Institut als Verwalter der Planstelle eines wissenschaftlichen Assistenten beschäftigt.

